



TESIS DOCTORAL

Desarrollo de aleaciones Cu-Y DS para aplicaciones de alto flujo de calor en futuros reactores nucleares.

Autor:

Gabriel Carro Sevillano

Directores:

Ángel Muñoz Castellanos & Miguel Ángel Monge Alcázar

Tutor:

Ángel Muñoz Castellanos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Leganés, septiembre de 2017



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

Desarrollo de aleaciones Cu-Y DS para aplicaciones de alto flujo de calor en futuros reactores nucleares.

Autor: *Gabriel Carro Sevillano*

Directores: Ángel Muñoz Castellanos & Miguel Ángel Monge Alcázar

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, a de Septiembre de 2017

"Ama, perdona, trabaja duro y comparte"

Francisca Ramos Sevillano

Gracias

Hacer una tesis doctoral es un reto y una etapa a elegir dentro de la vida profesional y personal. Como cualquier etapa de la vida hay dificultades, pero desde el final del camino, es una experiencia donde se compartieron reflexiones, ensayos, resultados, lecciones... Pero no todo era ciencia y queda el sabor de la calidad de las personas que acompañaron profesional y personalmente.

Agradezco a mis directores: Dr. Ángel Muñoz y Dr. Miguel Ángel Monge, por ofrecerme la oportunidad de participar en este proyecto, y que junto al Dr. Ricardo Domínguez, la Dra. Begoña Savoini y Catedráticos Dr. Ramiro Pareja y Dra. Carmen Inés Ballesteros, ofrecieron su colaboración, esfuerzo y sapiencia. Gracias por transmitirme la motivación para culminar este proyecto con éxito.

Agradecer al Departamento de Materiales de nuestra universidad, su colaboración al poner a mi disposición buena parte de sus equipos. E igualmente, agradecer a Paloma Adeva del CENIM de Madrid su colaboración.

Gracias a la Universidad Carlos III de Madrid, al Instituto de Química y Materiales Álvaro Alonso Barba y al Instituto de Física de Materiales de Rumanía (NIMP), porque además de acogerme, me ayudaron institucional y económicamente para realizar la estancia de investigación en Rumanía que tanto me aportó.

Agradecer el apoyo económico e institucional proporcionado por los programas de TechnoFusion, Multimat-Challenge y FuseNet, así como a las instituciones que los promueven.

Agradecer a todo el personal de administración y servicios, porque su trabajo hizo más sencillo el mío, y siempre trabajaron con la mejor de voluntad y entusiasmo. Sois muchos, pero debo destacar a la Dra. Cristina Moral, Dña. Antonia Rubio, D. Domingo de la Rosa, D. Josué López, D. David Fernández, D. Ramón Mora et al.

Por supuesto, recordar a cuantos pasaron por “el ergástulo”, donde compartimos alegrías y pesares académicos y a quienes deseo éxito en sus respectivos proyectos.

No me olvido de los compañeros del grupo de infrarrojos, que ocultos en el punto más subterráneo de la universidad, rompían ocasionalmente el relativo silencio del laboratorio, cargados de optimismo.

Por otra parte, quiero agradecer a todas las personas del Departamento de Física, por su apoyo administrativo, académico y un ambiente de trabajo motivador, a pesar de las dificultades que ocasionalmente aparecieron.

On the other hand, I am glad to have had the opportunity to meet hard workers and researchers into the “National Institute of Materials Physics” (Romania) during my research stay. They made me feel at home and put all the facilities at my disposition. I warmly recommend collaborations with them. Drs. Andrei and Magda Galatanu, Mr. George Ruiu, Ms. Sorina Crețu, Dr. Gabriel Constantinescu and Dr. Neculai Plugaru, I thank a lot for your hospitality, friendship and collaboration.

Gracias a los amigos, con quienes compartiendo aficiones, viajes, risas y reflexiones con alguna que otra cerveza en la mano, hemos disfrutado de las pequeñas cosas y relativizado cuantas situaciones parecían poder abatirnos.

Gracias también a cuantos coincidimos y compartimos experiencias durante este periodo fuera y dentro de la escuela, aunque no os nombre os tengo presentes.

Y finalmente, gracias a lo más grande, a mi familia. Ejemplo de trabajo, cariño y superación. Siempre al pie del cañón, apoyando y animando. Mis logros son vuestros.

A todos deseo éxito, alegría y felicidad

Gabriel Carro Sevillano

Madrileño de nacimiento, charro-maragato de corazón.

Resumen

Las energías renovables no son capaces de satisfacer la demanda actual de energía, de manera que los combustibles fósiles y la energía nuclear siguen siendo necesarios para satisfacer esta carencia. Sin embargo, los gases de efecto invernadero, los accidentes de Chernobyl y Fukushima, y la acumulación de residuos radiactivos, hacen que la sociedad cuestione estas fuentes de energía y encamine sus esfuerzos al desarrollo de nuevas fuentes de energía más amigables con el medio ambiente, como la fusión nuclear.

En este contexto, este trabajo trata sobre la producción de materiales reforzados (DS) Cu-Y, con la intención de mejorar la seguridad, eficiencia y viabilidad de la fusión nuclear. El objetivo consiste en desarrollar materiales que supongan una mejora sustancial respecto de los materiales del sistema de refrigeración de los futuros reactores de fusión, presentando una resistencia mecánica, térmica y a la radiación relevante frente al CuCrZr-IG de referencia para el reactor internacional experimental ITER.

En este trabajo de investigación se han producido materiales Cu-Y reforzados por dispersión, a partir de diferentes rutas de procesamiento pulvimetalúrgico (capítulo III y IV). En particular, a partir de polvo mezclado (99% en peso de Cu y 1% de Y) y de polvo atomizado (99.2% en peso de Cu y 0.8% de Y). Estos polvos fueron procesados por molienda, consolidados mediante prensado isostático en caliente (HIP) y finalmente procesados mediante ECAP (Equal Channeling Angular Pressing).

Una vez consolidados, los materiales han sido sometidos a caracterización composicional y microestructural (capítulo IV) mediante la aplicación de técnicas de microscopía, difracción de Rayos X, Leco, estimación de tamaño de grano y microdureza. Estos estudios han permitido obtener información sobre los efectos de los distintos procesos.

Las propiedades mecánicas se han estudiado a partir de ensayos de tracción en el rango de 20 a 500 °C, pues el rango de temperaturas de trabajo dentro del sistema de refrigeración del reactor está entre 100 y 400 °C. En los materiales procesados por ECAP, los ensayos de tracción mostraron que hay una recuperación dinámica a temperaturas en torno a los 300 °C. También se han llevado a cabo experimentos Relajación-Tensión, los cuales han permitido calcular el volumen de activación de los materiales.

En colaboración con el centro de investigación de Rumanía, National Institute of Materials Physics, se realizaron medidas de la conductividad y la dilatación térmica (Capítulo VI) de los diferentes materiales. Las medidas revelaron una notable mejora en el comportamiento de la conductividad térmica para materiales con mayor grado de procesamiento ECAP.

Finalmente, se realizaron ensayos de espectroscopía de aniquilación de positrones sobre los materiales producidos (capítulo VII) que, previamente fueron sometidos a un tratamiento térmico entre 20 y 900 °C. El análisis reveló el atrapamiento de defectos tipo vacante por las interfases matriz-partícula Cu-Y.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 El reto de la energía	2
1.2 La fusión nuclear	4
1.3 Limitaciones en el divertor y sistemas de intercambio de calor con el plasma	6
1.4 Aleaciones DS Cu-Y para refrigeración de reactores de fusión nuclear	8
Referencias	12
 Capítulo 2. Técnicas experimentales.....	15
2.1 Producción	16
2.2 Preparación de muestras	23
2.3 Caracterización microestructural	27
2.4 Ensayos mecánicos	37
2.5 Medidas térmicas	51
2.6 Espectroscopía de aniquilación de positrones	55
Referencias	61
 Capítulo 3. Producción de aleaciones DS Cu-Y	67
3.1 Introducción	68
3.2 Ruta Cu + 1Y en N ₂ líquido	68
3.3 Ruta Cu + 1Y en Ar	73
3.4 Ruta Cu + 0.8Y	78
3.5 Resumen de las rutas de producción	86
3.6 Conclusiones	87
Referencias	89
 Capítulo 4. Caracterización microestructural	91
4.1 Introducción	92
4.2 Cu-1YMN	92
4.3 Cu-1YMA	96
4.4 Cu-0.8Y	106
4.5 Cu-0.8YM	115
4.6 Conclusiones	120
Referencias	123

Índice

Capítulo 5. Propiedades mecánicas.....	127
5.1 Introducción	128
5.2 Microdureza	129
5.3 Propiedades en tracción	132
5.4 Caracterización del endurecimiento por deformación.	154
5.5 Volumen de activación.....	169
5.6 Conclusiones	177
Referencias	180
 Capítulo 6. Propiedades térmicas	 187
6.1 Introducción	188
6.2 Difusividad térmica	190
6.3 Calor específico.....	192
6.4 Conductividad térmica	195
6.5 Coeficiente de dilatación térmica	198
6.6 Conclusiones	200
Referencias	203
 Capítulo 7. Estabilidad de defectos	 207
7.1 Introducción	208
7.2 Resultados para material consolidado	212
7.3 Resultados para material molido y consolidado.	217
7.4 Resultados para material procesado por ECAP.....	220
7.5 Conclusiones	223
Referencias	225
 Capítulo 8. Conclusiones General.....	 231
 Anexos.....	 235

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1.	Introducción.....	1
1.	El reto de la energía.....	2
2.	La fusión nuclear.....	4
3.	Limitaciones en el divertor y sistemas de intercambio de calor con el plasma.....	6
4.	Aleaciones DS Cu-Y para refrigeración de reactores de fusión nuclear.....	8
	Referencias.....	12

1. El reto de la energía

Hoy en día, el desarrollo y la sostenibilidad de las sociedades industriales están ligados a la capacidad de producir la energía necesaria para satisfacer su propia demanda. Durante el siglo XX la producción de energía se ha basado en el uso intensivo de combustibles fósiles, lo que ha originado una gran emisión de gases de efecto invernadero y otras sustancias nocivas para el medio ambiente y la salud.

Esta situación ha motivado la búsqueda y desarrollo de fuentes renovables de energía alternativa poco contaminantes, basadas en el aprovechamiento del viento, los recursos hídricos, el Sol y la energía geotérmica. Sin embargo, estas fuentes de energía tienen una serie de inconvenientes que dificultan su implantación como alternativa a los combustibles fósiles. Entre ellos destacan la dificultad para almacenar la energía producida, el nivel de potencia producido y una producción irregular.

En los últimos años, la energía nuclear de fisión ha sido una alternativa para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero. Gracias a su capacidad para producir rápidamente una gran cantidad de energía durante los picos de alto consumo, permitiendo una producción energética acorde con la demanda real. Sin embargo, el principal problema de esta fuente de energía es la generación de residuos radiactivos de larga vida y la seguridad de los propios reactores. Este último factor se ha mostrado claramente en los últimos años tras los accidentes de Chernóbil (1986) y Fukushima (2011), en los que ha quedado en entredicho su seguridad creando una fuerte oposición pública a las plantas de fisión nuclear.

Esta situación ha aumentado la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía que sean sostenibles, de fácil acceso, seguras y que preserven el medio ambiente. En esta dirección, la fusión nuclear, basada en la fusión de dos átomos de hidrógeno, es una fuente de energía muy prometedora que puede cumplir la mayor parte de los requisitos enunciados anteriormente. Sin embargo, esta reacción nuclear, fuente de energía de las estrellas, presenta dificultades técnicas muy importantes para realizarse de forma controlada, ya que implica temperaturas extremas de millones de grados y la emisión de partículas altamente energéticas.

Actualmente existen varias propuestas para contener el plasma producido durante la fusión de forma controlada, siendo la más prometedora el confinamiento mediante campos magnéticos. Otras alternativas, como la fusión inercial, siguen siendo exploradas. No obstante, en cualquier esquema de una central de fusión el plasma estaría contenido dentro de una vasija y separado de sus paredes. Dado que no existen

materiales capaces de soportar las condiciones extremas de temperatura del proceso de fusión. Uno de los mayores retos en esta dirección es conseguir diseñar materiales capaces de realizar dichas funciones de contención y transmisión de la energía producida durante la fusión a sistemas de producción de energía eléctrica.

En la actualidad existe un gran proyecto de colaboración internacional cuyo objetivo es hacer realidad la fusión nuclear. Este proyecto que recibe el nombre ITER [1] (International Thermonuclear Experimental Reactor), consiste en el desarrollo y construcción de un reactor termonuclear experimental desarrollado en colaboración internacional (China, Unión Europea, India, Japón, Corea, Rusia y los Estados Unidos). Independientemente de ITER, un número importante de países tienen proyectos propios para el desarrollo de reactores de fusión aplicando otros enfoques tecnológicos similares a ITER e incluso alternativos, como el confinamiento en geometría “*stellarator*” o la fusión inercial.

El diseño de ITER se basa en el concepto “Tokamak”, que consiste en un diseño toroidal de la cámara de fusión. El plasma se confina mediante campos magnéticos creados con bobinas superconductoras, evitando así el contacto del plasma con las paredes de la vasija del reactor. Las paredes más internas, que serán las que contengan el plasma, se componen de materiales resistentes a la irradiación y a las altas temperaturas, inyectarán el combustible y canalizarán hacia el exterior el calor producido en las reacciones de fusión.

Hoy, ITER se encuentra en fase de construcción en Cadarache, (Francia) y de él se pretende extraer experiencia y conocimiento que hagan posible una fusión nuclear controlada y segura. Los objetivos a alcanzar con ITER son:

- Demostrar la viabilidad de las tecnologías.
- Lograr una reacción controlada deuterio-tritio.
- Conseguir el control del plasma mediante confinamiento magnético.
- Demostrar la viabilidad de la producción de tritio.
- Producir 500 MW de energía, a partir de la inyección inicial de 50 MW.
- Demostrar la seguridad de un reactor de este tipo.
- Obtener una evaluación real de los desechos que se producen.

Del éxito de ITER dependerá la construcción del primer reactor de fusión nuclear capaz de generar electricidad (DEMO), con una potencia prevista por encima de 500 MW, y que será el prototipo de las futuras centrales nucleares de fusión comerciales.

2. La fusión nuclear

La fusión nuclear consiste en la combinación de dos átomos ligeros que se unen para formar otro más pesado, liberándose una gran cantidad de energía. Tecnológicamente, la reacción de fusión más accesible energéticamente es la que se produce al fusionarse un átomo de deuterio y otro de tritio (Figura 1.1). El resultado de la reacción es un átomo de helio, con una energía de 3.5 MeV y un neutrón con una energía de 14.1 MeV. En términos energéticos, por cada miligramo de deuterio-tritio se producen unos 335 MJ.

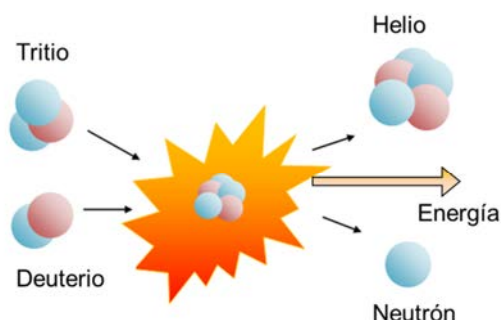


Figura 1.1 Esquema simplificado de la reacción de fusión nuclear Deuterio-Tritio.

El deuterio es un isótopo estable del hidrógeno formado por un neutrón y un protón, que está presente en el agua de los océanos que cubren el 71 % de la superficie terrestre. El tritio, formado por un protón y dos neutrones, también es un isótopo del hidrógeno, pero inestable, con una vida media de 12.33 años. Esto hace que sea muy poco abundante en la Tierra, siendo la principal fuente natural de tritio la interacción de los rayos cósmicos con los gases atmosféricos. Sin embargo, el tritio se puede producir mediante la transmutación de litio por bombardeo con neutrones. De hecho, esta es la vía propuesta para la producción del tritio en los reactores mediante los neutrones generados durante la propia reacción de fusión nuclear.

Por otra parte, la seguridad de los reactores de fusión queda garantizada desde el momento en que cualquier fallo del reactor, tales como la pérdida de estanqueidad o el mal funcionamiento de los sistemas de soporte de la reacción de fusión, desencadena de forma natural la parada de la reacción de fusión. En cualquier caso, se trabaja paralelamente en medidas de seguridad que garanticen la integridad del reactor, tanto en la comprensión del comportamiento del plasma para prevenir inestabilidades del mismo, como en medidas de inyección de gases que atenúen o extingan la reacción en caso de accidente, o en el desarrollo de materiales y técnicas de contención pasivas que eviten cualquier posible escape de materiales activados en caso de desastre.

En lo referente a residuos, el producto de las reacciones serán átomos de helio y neutrones de alta energía. El helio puede recuperarse y utilizarse para otras

aplicaciones, en cambio, los neutrones pueden llegar a interactuar con las paredes del divertor ocasionando la transmutación de algunos elementos. Los únicos materiales activados radiológicamente a causa de los neutrones que se pueden esperar son los que integran los componentes expuestos al plasma, que, debido a su interacción con los neutrones de alta energía generados durante la fusión, pueden sufrir transmutaciones a elementos radiológicamente activos. Para evitar la proliferación de materiales activados, los materiales se seleccionan de forma que en caso de activarse, su vida media sea inferior a 100 años. Este límite se impuso para equiparar la peligrosidad de los desechos activados durante la vida útil de una central de fusión a los desechos radiactivos que emiten en forma de cenizas y escoria las actuales centrales térmicas de carbón.

Dentro de ITER, la pared expuesta al plasma es la que más experimenta este tipo de activación y soporta la mayor carga térmica de todo el reactor. Entre los componentes de esta pared, el divertor es un elemento clave [2], ya que su función principal será la de extraer los residuos de la fusión e impurezas del interior del reactor; y además, en los actuales reactores tipo Tokamak, absorben la mayor carga térmica.

En el diseño de ITER, el divertor se compone de 54 casetes [3]. Cada casete está formado por un bloque de wolframio [4] que soportará la mayor parte de la carga térmica y de la erosión originada por los átomos de helio y neutrones. En el interior de estos bloques, como se muestra en la Figura 1.2, unas tuberías de CuCrZr-IG [4] serán las encargadas de desalojar el calor mediante un sistema de refrigeración por agua, transmitiendo su energía a unas turbinas que generarán la energía eléctrica.

Como se puede observar en la Figura 1.2, dentro de las tuberías de refrigeración se incluirá una espiral, que contribuirá a evitar la acumulación de burbujas dentro del sistema.

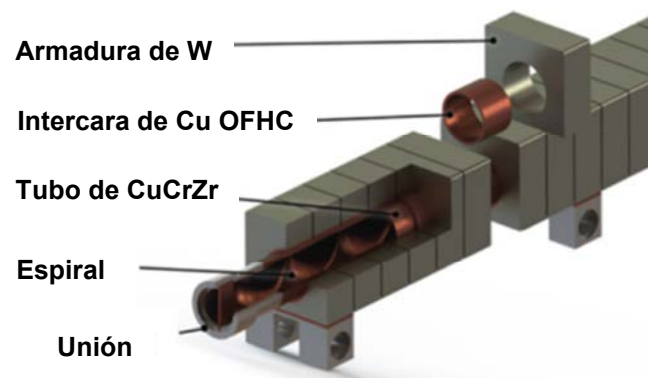


Figura 1.2 Diseño conceptual del el divertor en ITER [5].

El sistema de refrigeración de ITER utilizará agua a presión como refrigerante y su temperatura de trabajo se estima en 240 °C. Sin embargo, se considera que los

materiales que constituyan los elementos de refrigeración deberán conservar unas buenas propiedades termo-mecánicas en el rango de temperaturas que va de los 100 °C a 400 °C. Aunque sería deseable aumentar la temperatura de trabajo de estos materiales, ya que aumentaría drásticamente la eficiencia del reactor de fusión en la conversión de la energía térmica en eléctrica. Actualmente el material de referencia para este componente es el CuCrZr-IG, a pesar de que, sus propiedades mecánicas, se ven drásticamente afectadas bajo irradiación a partir de los 300 °C debido a cambios en su microestructura [6].

El objetivo de este trabajo es por tanto, el desarrollo de materiales de base cobre con una fase de refuerzo de itrio que mejore las propiedades mecánicas a alta temperatura con respecto al CuCrZr-IG.

3. Limitaciones en el divertor y sistemas de intercambio de calor con el plasma

El entorno donde los materiales desempeñan su función limita tanto las condiciones de operación como la vida útil de los componentes del reactor. En el caso del divertor, los materiales no solo deben soportar una gran carga térmica y mecánica, sino que además, están expuestos a interactuar con partículas de alta energía procedentes del plasma. Todo ello puede modificar la microestructura y composición de los materiales, deteriorando sus propiedades. Uno de los mayores retos son los neutrones de 14 MeV producidos durante la fusión, que deberán ser contenidos y absorbidos por la vasija, produciendo una fuerte interacción con los materiales. Además, el plasma en fusión contiene partículas con gran energía cinética que, al interactuar con las paredes, producen fuertes procesos de erosión.

Los átomos de helio se presentan como un problema durante la reacción de fusión, pues tiende a acumularse en el interior de los materiales formando pequeñas burbujas que fragilizan el material. Por otro lado, los neutrones térmicos, al interactuar con el material, originan la transmutación de algunos de los átomos mediante captura neutrónica. Esto da lugar a cambios en la composición de los materiales y, por tanto, en sus propiedades.

Un ejemplo conocido es la transmutación de wolframio a renio, aunque en este caso no parece que sea un factor limitante para el uso del wolframio debido a la amplia experiencia que se tiene en los reactores de fisión. En cambio, para otros elementos, tal

transmutación produce la aparición de isótopos radiactivos de larga vida, algo que no es deseable, o la aparición de nuevas fases que deterioran las propiedades del material.

Para mitigar estos efectos se están considerando diferentes opciones. Una de ellas consiste en incorporar litio a la pared expuesta al plasma para reducir la sensibilidad de la primera pared a la radiación. Este elemento, de sección eficaz similar al átomo de helio, es capaz de absorber eficazmente gran parte de la energía cinética de las partículas emitidas por el plasma y de actuar como barrera para la radiación. A su vez, la interacción de los neutrones con el litio hace que transmute en tritio, el cual es el combustible necesario para mantener la reacción, solucionando el problema de escasez de este isótopo.

Sin embargo, no es posible apantallar completamente los neutrones procedentes de la fusión, por lo que los materiales deben ser seleccionados previamente para que, en caso de transmutación, se mantengan las propiedades mecánicas y térmicas en un rango seguro de operación, y además, los elementos resultantes de la transmutación posean una vida media corta o prácticamente nula.

Los componentes del sistema de refrigeración estarán en contacto con el elemento utilizado como refrigerante. En el caso de los sistemas diseñados con una refrigeración por agua, dichos materiales deben ser resistentes a la corrosión y mantener unas propiedades térmicas y mecánicas aceptables en la ventana de temperatura de 100 °C a 400 °C, y así mantener una eficiencia aceptable en las turbinas de producción de energía eléctrica. Los candidatos principales para este cometido se centran en materiales con base de cobre, debido a su buena conductividad térmica y activación reducida [6].

Actualmente, el material de referencia para el sistema de refrigeración en ITER es el CuCrZr-IG, sin embargo, como se ha indicado anteriormente, sus propiedades mecánicas se reducen a temperaturas superiores a 300 °C. Por ello es necesario desarrollar otros materiales con mejores propiedades mecánicas en este rango de temperaturas y una mejor resistencia a la radiación.

No obstante, la investigación de materiales reforzados por dispersión de partículas no es una rama exclusiva de investigación para reactores de fusión, sino que es extensible a otras áreas donde los materiales deben soportar altas temperaturas, como sucede en aeronáutica, en centrales de producción termoeléctrica o de energía solar de concentración.

4. Aleaciones Cu-Y DS para refrigeración de reactores de fusión nuclear.

Los requisitos que deben cumplir las aleaciones Cu-Y para formar parte del sistema de refrigeración del divertor son:

- Mostrar una alta conductividad térmica.
- Mantener unas propiedades mecánicas adecuadas en el intervalo de temperaturas entre 100 °C y 400 °C, e incluso, es deseable por encima de este rango.
- Mantener una composición estable con la temperatura.
- Demostrar baja activación por captación neutrónica.
- Ser resistentes a los efectos de hinchamiento por radiación, “*swelling*”.

Los materiales que hemos considerado en este trabajo tienen al menos un 99 % en peso de cobre y el resto de Y u óxidos Y-O. Por tanto, se espera que sus propiedades térmicas sean próximas a las de cobre. En la Tabla 1.1 se muestran las conductividades térmicas para el cobre y el itrio, donde se observa que la conductividad térmica del cobre está muy por encima de la de itrio y su óxido.

Material	Conductividad térmica (W/m·K)	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de recristalización (°C)
Cobre	401	1084	240 [7]
Itrio	17.2	1526	-
Itria (Y ₂ O ₃)	5	2430	-

Tabla 1.1. Propiedades de los materiales de partida

El cobre puro es un material muy dúctil con una resistencia mecánica relativamente baja. Aunque sus propiedades mecánicas pueden mejorarse notablemente mediante endurecimiento por deformación plástica (trabajo en frío), aunque este endurecimiento no es eficaz en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 400 °C debido a que la temperatura de recristalización es relativamente baja, en torno a los 240 °C [7]. Sin embargo, el cobre también puede endurecerse mediante la dispersión de partículas duras, tales como Al₂O₃ o Y₂O₃ [8, 9, 10, 11]. Estas partículas no solo mejoran la resistencia mecánica del cobre, al obstaculizar el movimiento de las dislocaciones, sino que también aumentan la temperatura de recristalización, incrementando así su temperatura de aplicación.

En el presente trabajo de investigación se han explorado tres rutas pulvimetalúrgicas diferentes para dispersar partículas de Y e Y_2O_3 en la matriz de Cu. En primer lugar, se ha partido de polvos de Cobre y de Itrio que se han molido en un molino attritor en nitrógeno líquido. El segundo método consiste en moler polvos de cobre y de itrio en un molino planetario con atmósfera de argón. El último procedimiento se ha basado en partir de polvos de una aleación Cu-Y que previamente había sido fundida y atomizada.

Dado que el itrio posee una mayor afinidad por el oxígeno que el cobre, se espera que, durante el proceso de molido, una parte importante del itrio presente en la muestra se transforme en Y_2O_3 al combinarse con el oxígeno introducido como impureza durante esta etapa. Además, es posible realizar tratamientos térmicos específicos, controlando la presión parcial de oxígeno para producir la oxidación interna del Y.

Sin embargo, las partículas de refuerzo no son el único obstáculo que pueden encontrar las dislocaciones. Las fronteras de grano, maclas, así como otros defectos, pueden también obstaculizar su movimiento y contribuir al endurecimiento del material. Existen diversos métodos para reducir el tamaño de grano, uno de ellos es la molienda mecánica [12]. En nuestro caso, prácticamente todos los materiales producidos han sido sometidos a un proceso de molienda. Otro procedimiento interesante que ha sido utilizado en este trabajo, es la deformación plástica severa mediante la técnica ECAP (Equal Channeling Angular Pressing) [13]. Esta técnica se ha aplicado con el fin de refinar la microestructura del material, reduciendo también el tamaño de grano.

Las fases presentes en la matriz de cobre deben ser estables dentro del intervalo de temperaturas de trabajo. En el caso de la itria (Y_2O_3), este es uno de los óxidos termodinámicamente más estables. Es estable hasta temperaturas próximas a los 2200 °C [8]. En lo que se refiere a los compuestos intermetálicos Cu-Y, como se observa en la Figura 1.3 donde se muestra el diagrama de fases Cu-Y, la aleación cobre-itrio con composición en peso en torno a 1 % de itrio presenta buena estabilidad para temperaturas inferiores a 870 °C.

Por otra parte, la experiencia en reactores de fisión nuclear indica que el daño por irradiación sobre los materiales puede desglosarse en tres efectos: el daño por desplazamiento producido por choques de partículas energéticas, la transmutación por captación neutrónica y el *swelling*. Los dos primeros, pueden cambiar la estructura cristalina y la composición dando lugar a cambios en las propiedades del material, mientras que el tercero consiste en el incremento del volumen del material debido a la acumulación de defectos.

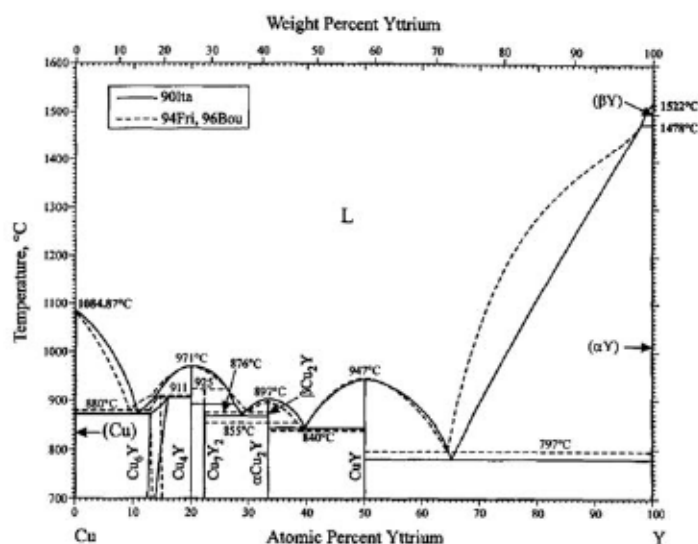


Figura 1.3 Diagrama de fases Cobre-Itrio [14].

La transmutación por captación neutrónica implica una selección previa de los materiales, ya que la transmutación puede producir materiales radiactivos de larga vida no deseables. Según la base de datos "Lund/LBNL" [15] y teniendo en cuenta tanto los isótopos estables como sus abundancias relativas [16], en la Tabla 1.2 se presentan las posibles transmutaciones que pueden experimentar el Cu y el Y tras la captura de un neutrón.

Según los datos expresados en la Tabla 1.2, tanto el cobre como el itrio, tras la primera y segunda transmutación, dan lugar a elementos estables tras un corto periodo de tiempo. Estas transmutaciones alterarán la composición inicial. Dado que los materiales producidos tienen una base de cobre en un 99% en peso, las transmutaciones más importantes serán de cobre a níquel y de cobre a cinc. El itrio transmuta a zirconio, pero dado que sólo hay en torno a un 1% en peso, la cantidad de zirconio producido será muy pequeña.

Isótopo	Abundancia	1ª Transmutación			2ª Transmutación		
		Proceso	Vida media	Producto	Proceso	Vida media	Producto
⁶³ Cu	69.17 %	CE o β^+	12.7 h	⁶⁴ Ni (estable)	β^-	2.53 h	⁶⁵ Cu (estable)
⁶⁵ Cu	30.83 %	β^-	5.12 h	⁶⁶ Zn (estable)	-	-	⁶⁷ Zn (estable)
⁸⁹ Y	100.00 %	β^-	64 h	⁹⁰ Zr (estable)	-	-	⁹¹ Zr (estable)

Tabla 1.2 Elementos producto de las transmutaciones posibles por captación de neutrones y su posterior proceso de desexcitación. CE indica que la transición del átomo se produce por captura electrónica y β^* por medio de la emisión de un e^- o e^+ .

Existen evidencias de que este cambio de composición reducirá la conductividad térmica, ya que, aleaciones de cobre con contenidos de un 3 y 5 % de Ni y Zn, reducen la conductividad térmica hasta un 50% con respecto a la del cobre puro [17].

En lo que se refiere al *swelling*, este fenómeno es debido a la introducción de defectos en los materiales por interacción de los neutrones y átomos de helio con el material. Estos van perdiendo energía a medida que van penetrando e interaccionando en el material quedando atrapados en forma de burbujas o intersticiales. Dado que los componentes de cobre se encuentran acoplados tras los blindajes que directamente se enfrentan al plasma, no se esperan fenómenos de *swelling* importantes en los componentes manufacturados en aleaciones de Cu.

Los defectos de tipo vacante introducidos por estas interacciones también pueden cambiar las propiedades mecánicas de los materiales [18]. Este tipo de defecto suele situarse en el entorno de dislocaciones en los materiales metálicos [19]. Sin embargo, la presencia de partículas dispersas en la matriz de un material propicia la acumulación de este tipo de defectos en su entorno, lo que aumenta drásticamente su resistencia a la radiación en el caso de una fina dispersión de partículas [20]. En algunos de los materiales producidos en este trabajo, se ha analizado el comportamiento de las vacantes en función de la temperatura, mediante técnicas de espectroscopia de aniquilación de positrones.

Como conclusión, en este trabajo se estudiarán aleaciones reforzadas de Cu-Y₂O₃ y Cu-Y producidas mediante diversas rutas pulvimetalúrgicas. Se espera que la incorporación de Y e Y₂O₃ no origine una disminución significativa de la conductividad térmica con respecto a la del cobre puro. También se espera que la dispersión de partículas de itrio o Y₂O₃ en la matriz de cobre origine una buena resistencia mecánica, un aumento en la temperatura de recristalización y una mayor resistencia a los efectos de la radiación.

Referencias

- [1] I. Organization, "ITER - The way to new energy", 2016. [En línea]. Available: <https://www.iter.org/>.
- [2] Escourbia y Frederic, "Engineering challenges and development of the ITER Blanket System and Divertor", *Fusion Engineering and Design*, vol. 96–97, p. 34–41, 2015.
- [3] K. Ezato, "Progress of ITER full tungsten divertor technology qualification in Japan: Manufacturing full-scale plasma-facing unit prototypes", *Fusion Engineering and Design*, vol. 109–111, p. 1256–1260, 2016.
- [4] V. B. e. al., "Materials challenges for ITER – Current status and future activities", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 367–370, p. 21–32, 2007.
- [5] P. Languille y M. Missirlian, "A fatigue lifetime assessment of WEST ITER Like Plasma Facing Unit", *Fusion Engineering and Design*, vol. 109–111, pp. 294-298, 2016.
- [6] S. Fabritsiev, S. Zinkle y B. Singh, "Evaluation of copper alloys for fusion reactor divertor and first Wall Components", *Journal of Nuclear Materials*, Vols. %1 de %22X-237, pp. 127- 137, 1996.
- [7] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, I. Thibon y T. Gloriant, "Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness", *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1425-1428, 2008.
- [8] J. R. Groza y J. C. Gibeling, "Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper", *Materials Science & Engineering: A*, vol. 71, pp. 115-125, 1993.
- [9] V. Rajkovic, D. Bozic, A. Devecerski y M. T. Jovanovic, "Characteristic of copper matrix simultaneously reinforced with nano and micro sized Al₂O₃ particles", *Materials Characterization*, vol. 67, pp. 129-137, 2012.
- [10] A. Fathy y O. El-Kady, "Thermal expansion and thermal conductivity characteristics of Cu–Al₂O₃ nanocomposites", *Materials & Design*, vol. 46, pp. 355-359, 2013.
- [11] R. Shabadi, "Thermal conductivity in yttria dispersed copper", *Materials & Design*, vol. 65, p. 869–877, 2015.
- [12] A. Mark y Atwater, "The thermal stability of nanocrystalline copper cryogenically milled with tungsten", *Materials Science & Engineering A*, vol. 558, p. 226–233, 2012.
- [13] P. Jayakumar, K. Balasubramanian y G. R. Tagore, "Recrystallisation and bounding behaviour of ultra fine grained copper and Cu-Cr-Zr alloy using ECAP", *Materials Science*

- and Engineering*, vol. A538, pp. 7-13, 2012.
- [14] H. Okamoto, "Cu-Y", *Journal of Phase Equilibria*, vol. 19, pp. 398-399, 1998.
 - [15] S. Chu, L. Ekström y R.B, "The Lund/LBNL Nuclear Data Search", Firestone LBNL, Berkeley; USA.
 - [16] K. Rosman y P. Taylor, "Report of the IUPAC Subcommittee for Isotopic Abundance Measurements", *Pure Applied Chemistry*, vol. 71, pp. 1593-1607, 1999.
 - [17] S. Ishino y A. Kurui, "The effect of transmutation and displacement in irradiated copper for heat-sink materials", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 283–287, p. 215–219, 2000.
 - [18] Y. Shimomura y I. Mukouda, "Development of vacancy clusters in neutron-irradiated copper at high temperature", *Journal of Nuclear Materials*, Vols. %1 de %2283-287 , pp. 249-254, 2000.
 - [19] B. Singh, A. Hosewell, P. Toft y D.-J. Edwards, "Temperature and dose dependencies of neutron irradiated OFHC Copper", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, pp. 131-140, 1995.
 - [20] I. Neklyudov y V. Voyevodin, "Changes of structure and properties of yttrium doped copper at deformation, annealing and irradiation", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 258–263, p. 1040–1044, 1998.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

Capítulo 2. Técnicas experimentales	15
1. Producción	16
2. Preparación de muestras.....	23
3. Caracterización microestructural.....	27
4. Ensayos mecánicos.....	37
5. Medidas térmicas.	51
6. Espectroscopía de aniquilación de positrones	55
Referencias	61

1. Producción

1.1 Introducción

La pulvimetalurgia se define como el proceso de producción de materiales basado en el procesamiento de polvos finos y su posterior compactación, para obtener la densificación o forma final deseada. Existe una gran variedad de técnicas que se aplican en pulvimetalurgia, donde cada una de ellas influye tanto en la microestructura como en las propiedades finales del material.

En este trabajo se han investigado diversas rutas de pulvimetalurgia para obtener un material completamente denso a partir de polvos micrométricos. Todas las rutas constan de las siguientes etapas generales: i) molienda mecánica en un molino planetario/attritor, ii) enlatado y degasificación del polvo y iii) consolidación por HIP (Hot Isostatic Pressing). En algunos casos se ha realizado un tratamiento termo-mecánico posterior de deformación plástica severa para refinar la microestructura mediante procesamiento por ECAP (extrusión angular en caliente a sección constante).

La manipulación de polvos micrométricos y nanométricos impone el uso de procedimientos especiales debido a dos tipos de riesgo específicos de este tipo de materiales: i) riesgo por daño a la salud del usuario y ii) riesgo de degradación del polvo por contaminación y, en el caso de metales, oxidación.

En lo referente a los riesgos para la salud, la aspiración de partículas de tamaño micrométrico o inferior puede dar lugar a graves patologías pulmonares independientemente de la toxicidad de los materiales. Esto impone el uso de equipos de protección individual: guantes y máscara con filtros adecuados para su manipulación segura. Además, la gran relación superficie/volumen de los polvos hace que sean mucho más reactivos que el material masivo, haciendo que reaccionen fácilmente con los gases atmosféricos produciendo distintos compuestos, que además de alterar la composición inicial, pueden ser nocivos para la salud o alterar fácilmente las mucosas expuestas y la piel. En el caso del cobre, se puede formar el popularmente conocido “Verdín” o “Cardenillo”. Este se compone principalmente de acetato de cobre (II), de un color entre verdoso y azulado que, además de ser venenoso, evidencia un cambio en la composición del material.

Por otra parte, para evitar la degradación o contaminación de los polvos iniciales se debe tener en cuenta la gran reactividad que los polvos metálicos presentan en contacto con el aire, por lo que deben manipularse en entornos aislados, ya sea mediante encapsulación o utilizando una cámara de atmósfera inerte, en cada uno de sus etapas.

1.2 Atomización

La atomización [1] es el proceso por el cual se obtiene un material en forma de polvo a partir de un material denso. El sistema de atomizado de cobre más común se basa en la inyección de metal fundido en el interior de una vasija de atmósfera inerte, donde se enfría súbitamente mediante un fuerte flujo de agua o gas inerte que pulveriza la colada, depositándose en el fondo de la vasija en forma de polvo.

En este trabajo la atomización se ha realizado para la aleación Cu-0.8Y. Cobre de pureza 99.99 % e itrio, de pureza 99.9%, fueron fundidos en un horno de inducción en vacío. Posteriormente, la aleación producida fue atomizada mediante un flujo de argón de alta pureza. El proceso se realizó en colaboración con la empresa Nanoval.

1.3 Aleación mecánica

El aleado mecánico o molido [2], permite producir aleaciones a partir de polvos elementales o compuestos y dispersar homogéneamente segundas fases en una matriz. Además, puede lograrse una microestructura con tamaño de grano muy pequeño, alcanzándose tamaños submicrométricos e incluso nanométricos. Esta técnica presenta grandes ventajas cuando el objetivo es la dispersión homogénea de partículas duras dentro de una matriz metálica, como óxidos cerámicos, especialmente cuando dichas partículas no se pueden producir por reacción *in situ* en el material o cuando se desea que su tamaño sea nanométrico.

Para el molido mecánico el polvo se introduce en una vasija con atmósfera inerte y bolas de tamaño significativamente mayor que el de las partículas del polvo. La cantidad de bolas en peso debe ser muy superior a la del polvo. El material de la vasija y bolas debe ser compatible con el material de la molienda, evitando la contaminación o reacción entre ellos. El proceso comienza cuando se aplica sobre la vasija un movimiento rotatorio (Molino Attritor), o traslacional-rotatorio (Molino Planetario), de manera que las bolas impactan entre sí fracturando y deformando el polvo que se encuentra entre ellas.

El proceso de molido depende de un gran número de variables que hay que tener en cuenta, pues determinarán el estado del polvo final. De estas, las variables principales de molienda son:

- Tipo de molino.
- Atmósfera de molido.
- Diámetro de bolas percutoras.
- Relación bolas-polvo en peso.
- Velocidad de giro.
- Intervalos de tiempo de molienda.
- Tiempo de molienda total.
- Sistema de refrigeración, si lo hubiera.

La modificación de cualquiera de estos parámetros puede suponer un cambio drástico en el resultado final, ya sea en la homogeneidad, contaminación u oxidación del material, en el tamaño de las partículas resultantes e incluso en su tamaño de partícula o grano.

En lo que se refiere a la atmósfera donde se realiza la molienda, su elección depende de los objetivos a alcanzar. Puede utilizarse una atmósfera rica en oxígeno si se pretende favorecer la oxidación del polvo. También puede utilizarse una atmósfera reductora, por ejemplo, con presencia de hidrógeno, para permitir la reducción de ciertos óxidos. O bien, una atmósfera inerte para prevenir o reducir cualquiera de los efectos mencionados anteriormente.

En nuestro caso este es el tipo de atmósfera escogido, concretamente, una atmósfera inerte compuesta por argón de alta pureza. Su objetivo es evitar la contaminación del polvo durante el molido, eliminando la atmósfera inicial rica en oxígeno y otros gases poco deseables como vapor de agua. Sin embargo, la utilización de atmósferas inertes tampoco evita por completo la contaminación del material durante el molido. Esto es debido a que la contaminación podría proceder también a consecuencia de la degradación de los materiales de la vasija y de las bolas de molienda durante el procesado.

El tamaño, la cantidad de bolas y la velocidad durante la molienda, influyen tanto en el número de choques como en la energía de cada uno de los choques. Cuanto mayor sea la energía de choque, mayor será la temperatura que adquiera la vasija que contiene el polvo. En materiales dúctiles, como es el caso del cobre, si la molienda es muy energética se favorece notablemente la soldadura en frío de las partículas de polvo, dando lugar a la formación de aglomerados impidiendo el proceso de molienda.

El tiempo de molienda es otro factor importante, ya que debe ser el suficiente para permitir obtener los efectos deseados en el material procesado. Sin embargo, no es sencillo. Tiempos demasiado cortos pueden dejar el material insuficientemente procesado y tiempos demasiado largos producen un incremento de la contaminación por degradación del medio de molienda. No obstante, el tiempo de molienda está muy relacionado con la velocidad, tamaño y cantidad de bolas.

Cuanto más energética sea la molienda, menor será el tiempo necesario para culminar el proceso, pero induce una mayor degradación del medio de molienda y un rápido aumento de la temperatura de la vasija. En el caso del cobre, debido a su alta ductilidad, ha sido necesario alternar intervalos de molido con intervalos de reposo para evitar un calentamiento excesivo del polvo, y disminuir así el efecto de la soldadura en frío de las

partículas. En la Figura 2.1 y Figura 2.2 se muestran los efectos de la soldadura fría en cobre cuando la molienda es muy energética. En ambos casos se obtienen partículas de gran tamaño a pesar de haber partido de polvo micrométrico, impidiendo una molienda efectiva.

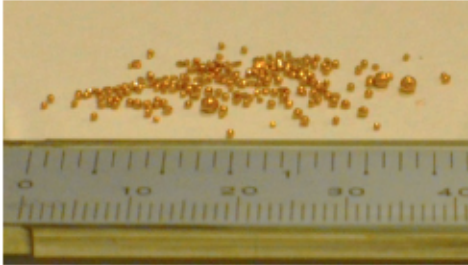


Figura 2.1 Producto de una molienda de polvo de cobre-itrio (99.2-0.8%), en molino planetario y atmósfera de Argón a 300 rpm durante una hora.

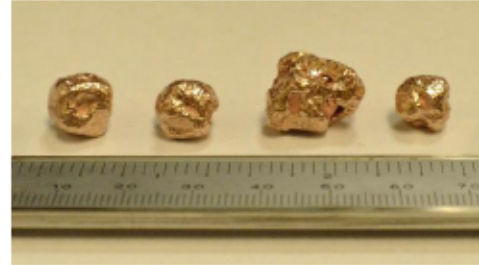


Figura 2.2 Resultado de una molienda de polvos de cobre (99,9%) e Itria (1%) en molino attritor y atmósfera de Argón a 300 rpm durante una hora.

En cambio, para evitar o retrasar la formación de aglomerados de los materiales dúctiles por efecto de la soldadura en frío, hay diversas estrategias, algunas de ellas son:

- Disminuir la energía del proceso de aleado mecánico. Esto puede obtenerse utilizando velocidades moderadas durante el molido, pero con valores que aseguren el proceso de aleado mecánico y fractura de las partículas de polvo. Se suelen alternar intervalos de tiempo cortos de reposo para permitir la refrigeración de la vasija. Es deseable que la vasija posea algún sistema que facilite dicha refrigeración para minimizar el tiempo de reposo. En nuestro caso se ha utilizado una corriente forzada de aire.
- Realizar la molienda a una temperatura en la que el material sea frágil. En el caso del cobre se logra realizando la molienda en nitrógeno líquido.
- Utilizar algún compuesto químico (Process Control Agent, PCA) que evite la aglomeración de partículas y la soldadura en frío. El inconveniente de este método es que posteriormente el polvo debe someterse a algún tratamiento térmico para eliminar el PCA. Este proceso, suele ser costoso y puede introducir contaminantes en el polvo, a evitar según qué aplicaciones.

1.4 Consolidación por HIP

La técnica de prensado isostático en caliente, "Hot Isostatic Pressing" [3], consiste en sinterizar el polvo en un horno a alta temperatura, mientras simultáneamente se somete a una alta presión isostática produciendo su compactación. Esta técnica permite,

generalmente, obtener una densificación del material prácticamente del 100 % en metales.

Para consolidar polvo mediante HIP, el material debe encapsularse previamente en vacío en un recipiente dúctil, denominado *lata*. Es importante que a la temperatura de sinterizado el material de la lata y el polvo sean inertes, y no formen eutécticos o tengan coeficientes de interdifusión altos. En nuestro caso, la cápsula o lata se compone de acero AISI 304.

En este trabajo, la secuencia de encapsulación previa al HIP para los materiales producidos se describe a continuación:

1. Encapsulación del polvo en una lata en presencia de una atmósfera de Ar de alta pureza.
2. Aplicación de cuatro purgas, alternando Argón de alta pureza y vacío.
3. Desgasificación mediante la aplicación de una temperatura de 300 °C durante 24 horas, mientras que a su vez, se somete a vacío.
4. Sellado de la lata por medio de un sistema de deformación plástica severa y un equipo de soldadura electrógena.
5. Introducción de la lata en la cámara HIP donde será consolidada en una atmósfera de Ar a alta presión y temperatura.

Durante el proceso de consolidación mediante HIP, la temperatura debe estar por debajo de la temperatura de fusión y por encima del 50% de ésta para así inducir la activación de mecanismos de difusión entre las partículas del polvo. Simultáneamente, se aplica una presión isostática mediante la inyección de gas a alta presión en la cámara HIP cuya compresión acercará unas partículas a otras, llegando a deformarlas, facilitando la unión entre las partículas del polvo.

Concretamente, en este trabajo se aplicaron temperaturas de 810 y 850 °C con presiones de 172 y 179 MPa.

1.5 Procesado ECAP

El procesado por ECAP (Equal Channel Angular Pressing) [4] es un tipo de extrusión, durante el cual, el material se somete a una deformación plástica severa sin modificar su forma o dimensiones. Dicha deformación produce una disminución importante del

tamaño de grano, pudiéndose obtener aleaciones de grano ultrafino (UFG) [5]. Un esquema del proceso de extrusión ECAP se muestra en la Figura 2.3.

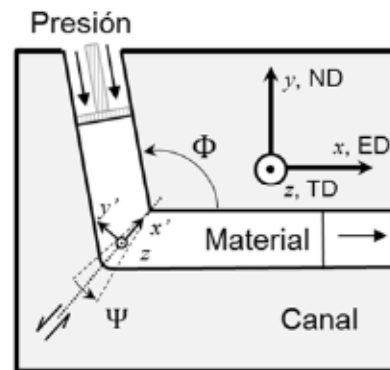


Figura 2.3 Representación de la matriz a través de la cual se realizan los procesos ECAP.

Durante la aplicación de esta técnica, tal y como se muestra en la Figura 2.3, el material atraviesa la matriz forzada por la presión ejercida por un martillo hidráulico de avance controlado. Los parámetros a considerar durante un procesamiento ECAP, los cuales determinarán el resultado final de los materiales y se resumen a continuación:

- El ángulo de la trayectoria.
- La curvatura del vértice exterior.
- La presión de avance aplicada e incluso, en ocasiones se aplica una presión de retorno para aumentar la compactación o evitar la formación de grietas.
- La velocidad de avance.
- La temperatura.
- El número de pasadas.
- La orientación de la muestra en cada pasada.

Una ventaja única del ECAP frente a otras técnicas de deformación plástica severa es que permite la repetición del proceso tantas veces como se desee, ya que las dimensiones del material extruido no cambian. Además, la orientación relativa del material tras cada pasada y el orden en que se realizan las pasadas, rotando respecto la dirección de extrusión, determina la microestructura final obtenida.

Las diferentes configuraciones de las rotaciones sucesivas definen lo que se denominan *rutas de procesamiento*, las cuales suelen designarse con una o dos letras, dependiendo de la orientación y rotación respecto a la dirección de extrusión entre las diferentes pasadas. La letra A indica que no se efectúan cambios en la orientación de la muestra entre pasadas sucesivas. La letra B indica un giro de 90° entre pasadas respecto al eje de extrusión. La letra C indica un giro de 180° con respecto al eje de extrusión. Los subíndices A y C indican, respectivamente, si la muestra se gira de forma alterna

respecto del sentido de giro entre pasadas o en el mismo sentido. La Tabla 2.1 recoge un resumen las diferentes rutas de ECAP [4, 6].

Ruta	Rotación sobre eje horizontal	
	Ángulo	Dirección
A	0°	-
B _A	90°	Alterna
B _C	90°	Continua
C	180°	-

Tabla 2.1 Rutas ECAP definidas por ángulo de orientación

Cada ruta origina un determinado tipo de microestructura, siendo la ruta B_C la que, según la literatura [4, 6, 7, 8, 9], produce una microestructura con menor anisotropía.

A medida que aumenta el número de pasadas ECAP, la deformación del material va acumulándose. Esta deformación puede estimarse a partir del número de pasadas (N), el ángulo de la trayectoria (Φ) y la curvatura de la misma (Ψ) según la ecuación [10]:

$$\varepsilon = \frac{N}{\sqrt{3}} \left(2 \cdot \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \cdot \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right) \quad (1)$$

Introduciendo los parámetros de la matriz utilizada en este trabajo se obtiene:

$$\Psi = 35, \Phi = 105^\circ \rightarrow \varepsilon = 0.46 \times N \quad (2)$$

Además del refinamiento de la microestructura, el ECAP produce un aumento la energía almacenada en el material debido a la deformación introducida, que suele originar una disminución de la temperatura de recristalización y un posible endurecimiento, dando lugar a un aumento de la tensión de deformación plástica [9, 11, 12, 4].

En cuanto a la velocidad de avance y la presión de retorno, estos no son parámetros relevantes del procesado por ECAP según diversos estudios. Aunque, en algunos trabajos se introduce una presión de retorno para evitar la formación de grietas o aumentar la densificación final del material [13, 4, 14].

El factor más crítico del procesado por ECAP es la temperatura, la cual contribuye a hacer más dúctil el material facilitando su paso a través del canal. El aumento de temperatura facilita el movimiento de dislocaciones, y por tanto, la deformación plástica. Sin embargo, una temperatura de procesado demasiado alta puede permitir la recristalización del material, favorecer la precipitación de partículas, e incluso el crecimiento o formación de nuevas fases, haciendo variar la microestructura final más allá del refinamiento del grano. Por tanto, cuando el objetivo del ECAP sea el

refinamiento del tamaño de grano, el procesado se debe realizar a la menor temperatura posible.

Por ello, antes de llevar a cabo el proceso ECAP, es necesario realizar un cuidadoso análisis del diagrama de fases del material y de su temperatura de recrystalización. Garantizando así que el material sea lo suficientemente dúctil como para realizar la extrusión con éxito sin formación de grietas, manteniendo las distintas fases y evitando en lo posible fenómenos de recrystalización o engrosamiento de segundas fases.

Por último, se debe conocer el estado del material antes del procesado por ECAP, dado que puede presentar una ductilidad inferior a la esperada debido a los tratamientos termo-mecánicos previos, haciendo que el procesado no sea exitoso. La Figura 2.4 (a, b) muestra como el material as-HIP enfriado rápidamente mostraba la formación de grietas tras ECAP debido a su endurecimiento, mientras que un tratamiento térmico previo de normalizado permitió su procesado (Figura 2.4 (c)).



Figura 2.4 Materiales de composición 99% en cobre procesado vía ECAP. As-HIP (a, b) y con un tratamiento térmico previo de eliminación de tensiones internas (c).

2. Preparación de muestras

2.1 Introducción

En esta sección se describen brevemente los procedimientos realizados durante la preparación de las muestras para su posterior caracterización y análisis.

Las técnicas comunes de preparación [15], corte, pulido y ataque químico, han sido modificadas acorde a las características específicas de los materiales investigados. Además, con el fin de no alterar la microestructura de los materiales producidos durante el proceso de preparación, en los procesos de corte y pulido se ha tenido en cuenta que el cobre es un material relativamente blando y con una temperatura de recrystalización fácilmente accesible.

Por otra parte, tanto los agentes químicos utilizados comúnmente [16] para revelar la microestructura de materiales base cobre, como los tiempos de exposición a dichos reactivos han sido optimizados para los materiales investigados.

2.2 Mecanizado

Tras consolidar los materiales mediante la técnica HIP, estos se encuentran enlatados. Para su extracción se ha utilizado una sierra de corte de disco y un torno con refrigeración. Se eliminó la superficie exterior del bloque hasta una profundidad de ~1 mm para evitar la zona donde hubiera posible contaminación debido a procesos de difusión entre la pared de acero de la cápsula y el material base Cu. Precaución que se tomó, aun cuando el Fe no es miscible con el Cu y que los fenómenos de difusión a las temperaturas de sinterizado entre la capsula de acero y el Cu son despreciables.

Las muestras para el estudio de la microestructura mediante microscopía óptica y SEM se obtuvieron mediante corte con una sierra de disco de Al_2O_3 con matriz polimérica refrigerada por agua.

Para el corte de las probetas de tracción se utilizó electroerosión por hilo. Esta técnica permite la obtención de pequeñas probetas con una gran precisión y poco daño en la superficie (Ver Figura 2.5). La técnica consiste en un hilo metálico que se desliza sobre la zona de corte guiado por una máquina de corte computarizada. Este hilo y la pieza a mecanizar están sometidos a un voltaje, el cual, produce en la zona de contacto un arco eléctrico que arranca el material en la dirección de avance del hilo. A su vez, el hilo está continuamente bañado por un fluido dieléctrico, cuyo cometido es refrigerar la zona de corte y evitar posibles descargas eléctricas sobre elementos adyacentes.

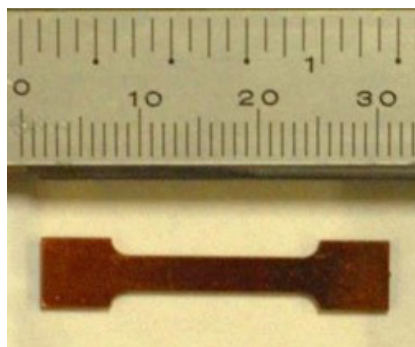


Figura 2.5 Probeta de tracción de 3 cm de longitud obtenida mediante electroerosión por hilo.

Una vez cortadas las muestras, las superficies fueron devastadas y pulidas para eliminar posibles defectos y deformaciones inducidos. Posteriormente las probetas de tracción se sometieron a un tratamiento de relajación con el fin de eliminar tensiones residuales del corte. El tratamiento térmico consistió en mantener las probetas durante dos horas en

vacío a una temperatura de 250 °C, dejando enfriar de manera no forzada hasta alcanzar la temperatura ambiente.

2.3 Preparación de superficies

Tras obtener las probetas, las superficies se prepararon de acuerdo con las exigencias de cada técnica de caracterización. En general, las superficies se sometieron a un proceso de desbaste y pulido para eliminar el daño introducido durante el proceso de corte. Las muestras para microscopía se finalizaron con un acabado a espejo y en algunos casos se aplicó un proceso de ataque químico o electro-químico.

Para facilitar el pulido de la superficie de interés, las muestras fueron embutidas en resina usando bakelita o una resina conductora, dependiendo del tipo de microscopía a aplicar. En el caso de microscopía de transmisión se cortaron discos de 3 mm de diámetro que se adelgazaron mediante pulido por debajo de 100 μm . Posteriormente, se procedió a su adelgazamiento mediante un proceso electro-químico.

Para el desbaste, se utilizó una pulidora de disco rotatorio de velocidad y carga regulable. La refrigeración se consiguió manteniendo la superficie de pulido húmeda. El desbastado inicial se realizó por un tiempo de dos minutos, aplicando velocidades de entre 300 y 400 rpm. Los discos de abrasión de carburo de silicio utilizados correspondieron sucesivamente a grados de P400 hasta P4000, cuyo tamaño de partícula equivalente se puede consultar en la Tabla 2.2.

El acabado final de las muestras para una superficie libre de artefactos se realizó en dos etapas. Primero se usó una pulidora de disco con paño de fibra y una disolución de alúmina en suspensión micrométrica, durante cinco minutos y una velocidad de 250 rpm, que se redujo hasta 50 rpm a medida que avanzaba el proceso de pulido.

Finalmente, para obtener una superficie espejo libre de tensiones se utilizó una máquina pulidora por vibración con paño suave de fibra, donde la superficie de la muestra fue inmersa en una suspensión de sílica coloidal estabilizada, aplicándose velocidades de traslación entre nueve y cinco ciclos por minuto durante una hora.

Abrasante	P400	P600	P800	P1000	P1200	P2400	P4000	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Tamaño de partícula (μm)	35	25.8	21.8	18.3	15.3	6.5	2.5	1	0.04

Tabla 2.2 Relación de tamaño de grano de lija y partícula en suspensión aplicada.

Llegados a este punto, el material está suficientemente pulido, pero es necesario retirar los restos de sílica de la superficie del material. Por lo que se sumergió cada muestra en un baño de ultrasonidos con etanol durante tres inmersiones de dos minutos, renovando el etanol tras cada inmersión. Seguidamente, se aplicó una leve corriente de aire con el fin de arrastrar los restos de partícula de pulido y vaporizar el alcohol.

Por último, para eliminar los posibles restos de humedad encerrados en la posible porosidad del material o en intercaras de la muestra con la resina de embutido, las muestras se sometieron a un ambiente de vacío durante media hora, quedando dispuestas para su caracterización.

2.4 Ataque químico

En la mayoría de los casos, la superficie acabada a espejo no revela toda la microestructura del material. Sin embargo, para poder realizar el estudio metalográfico es necesario el uso de ataques químicos o electro-químicos que revelen la microestructura, mostrando la frontera de los granos que componen la matriz o revelando la presencia de partículas y segundas fases en el material.

Aunque en la literatura se ofrecen numerosas recetas de reactivos para revelar la microestructura de materiales base Cu, su aplicación a nuevos materiales puede llegar a ser complicada, siendo en muchos casos necesario modificar la receta propuesta. Además, el efecto del reactivo suele ser muy dependiente del acabado final de la superficie, frescura de los reactivos (algunos reactivos actúan más homogéneamente tras un tiempo de curado), la temperatura y el tiempo de ataque.

En este trabajo, se utilizaron con éxito nital al 6% y un reactivo en disolución de Acetona, Acético y Nítrico a temperatura ambiente que se detalla en la Tabla 2.3. En cuanto al tiempo de ataque, se observó que el nital hacía necesarios tiempos más largos, produciendo un revelado de la microestructura poco homogéneo. Por lo que se optó por la segunda disolución.

Ataque	Temperatura	Tiempo recomendado	Neutralizar
Nital al 6%	Ambiente	De 1 a 14 minutos	Sumergir en etanol
20 ml de Acetona 10 ml HNO ₃ (69%) 10 ml Acético Glacial	Ambiente	Desde una inmersión a 15 segundos	Sumergir en agua y seguidamente en etanol.

Tabla 2.3 Detalle de los ataques químicos utilizados para revelar el grano en aleaciones Cu-Y.

Una vez elegido el agente de revelado, se realizaron varias pruebas para determinar el tiempo óptimo de ataque. Se observó entonces que, dependiendo del tamaño de grano

del material el ataque no actuaba con igual rapidez. Este fenómeno se debe a que la zona más reactiva son las fronteras de grano y, por lo tanto, los materiales con tamaños de granos pequeños presentaban velocidades de reacción más rápidas. La Figura 2.6 muestra como una diferencia de tiempo de revelado de pocos segundos puede dar lugar desde una superficie donde no se observan adecuadamente las fronteras de grano (Figura 2.6.a), a otra en la que sí se observa la estructura de los granos (Figura 2.6.b), o finalmente a una superficie demasiado atacada que impide ver la microestructura subyacente (Figura 2.6.c).

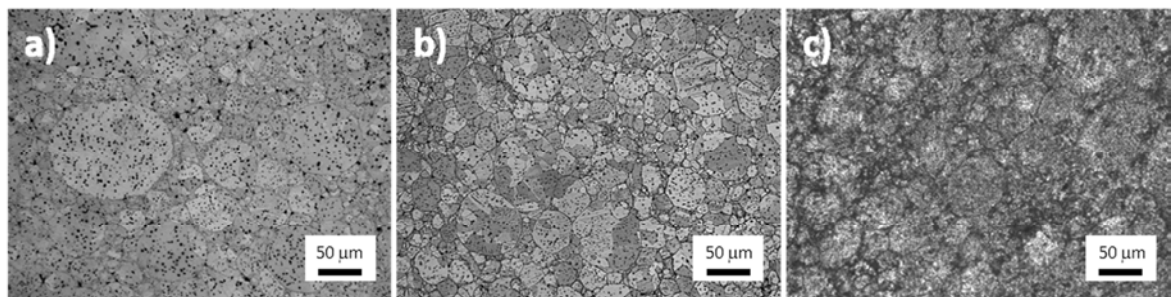


Figura 2.6 Micrografías ópticas. Se observa la microestructura tras someter una aleación Cu-Y mediante reactivo Acetona/ HNO_3 /Acético, descrito en la Tabla 2.3, en temperatura ambiente con diferentes tiempos de revelado: 5 (a), 10 (b) y 15 (c) segundos.

3. Caracterización microestructural

3.1 Introducción

En esta sección se describen las diferentes técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo de investigación. Debido a la dificultad y coste intrínseco de producción de algunos materiales, es interesante distinguir entre las técnicas destructivas, como análisis de contenido en Carbono y Oxígeno, y las no destructivas, como las técnicas de microscopía óptica o SEM. Sin embargo, se aprovecharán todas ellas, en la medida de lo posible, para obtener y contrastar la mayor información posible.

3.2 Tamaños de partícula: Difracción de luz láser

Durante la aplicación de procesos pulvimetalúrgicos es importante conocer la evolución del polvo. Para ello conviene analizar la morfología y tamaño del polvo en distintos tiempos de procesado.

Las técnicas de microscopía arrojan información sobre la morfología, pero requieren de tiempo para la preparación de las muestras y de un software estadístico que ofrezca unos resultados cuantitativos sobre su tamaño. Sin embargo, la medición de tamaño de

partícula de polvo por medio de la difracción de luz láser ofrece el mismo resultado en pocos segundos.

Esta técnica se basa en iluminar mediante un haz láser un conjunto de partículas dispersas en un fluido, cuyo diámetro es cercano a la longitud de onda de láser, produciéndose fenómenos de difracción, que permiten estimar la distribución de tamaño de forma automática [17].

El dispositivo disponible para tal análisis fue un MasterSizer 2000, producido por la compañía Malvern. El equipo consta de un recipiente donde se vierte el polvo que a su vez es dispersado en un líquido libre de burbujas; el recipiente se mantiene en continua rotación para evitar que el polvo se deposite en el fondo o forme agregados. Una vez que la dispersión es homogénea, se inyecta la mezcla a un segundo contenedor donde la dispersión de polvo es iluminada por dos haces láser de distinta longitud de onda. La luz dispersada llega al detector y tras ser analizada por un hardware, la información es transmitida a un ordenador, donde un software de análisis (MasterSizer) extrae, a partir de los patrones de difracción, el tamaño de las partículas. El sistema aplica la aproximación a partículas esféricas y utiliza la Teoría de Mie para tamaños próximos a la longitud de onda. Finalmente, obtiene una distribución del diámetro de la partícula de polvo frente a su fracción en volumen relativo al total del polvo [18]. El rango de detección del equipo comprende desde los 50 nanómetros hasta los 2 milímetros. Rango adecuado para las partículas de los polvos empleados en este trabajo.

3.3 Difracción de Rayos X – Composición y estructura

En un sólido cristalino los átomos se encuentran distribuidos en la red cristalina periódica definida por los parámetros de red. En el sólido puede definirse una celda cristalina, cuya simetría corresponde a la del grupo cristalográfico. En el caso concreto del cobre, se da una única fase cristalina conocida y los átomos se disponen formando una estructura cristalográfica FCC (cúbica centrada en caras) con parámetro de red de 3.58 Å [19], tal y como se muestra en la Figura 2.7.

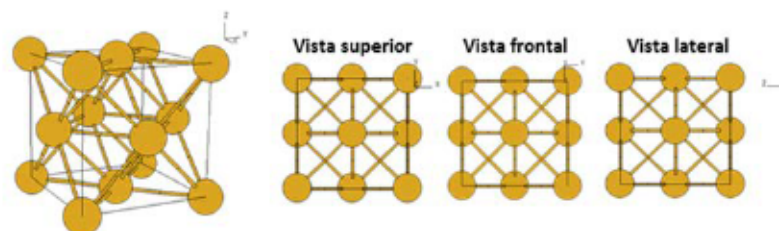


Figura 2.7 Vistas de la estructura del Cu, prototipo de la estructura cristalina FCC. Grupo de simetría $Fm\bar{3}m$ [20].

Los distintos planos que contienen los átomos de la red cristalina se describen mediante los tres índices de Miller según la notación $(h\ k\ l)$. La distancia entre los planos de la familia, (d_{hkl}) , se obtiene para estructuras cúbicas, a partir del parámetro de red (a_0) y los índices de Miller, mediante la relación:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Al iluminar un sólido cristalino con radiación electromagnética de longitud de onda similar a la de los parámetros de red de la red cristalina, las ondas interactúan con los átomos de los primeros planos de la superficie y son desviadas con distintos ángulos tal y como se representa en la Figura 2.8.

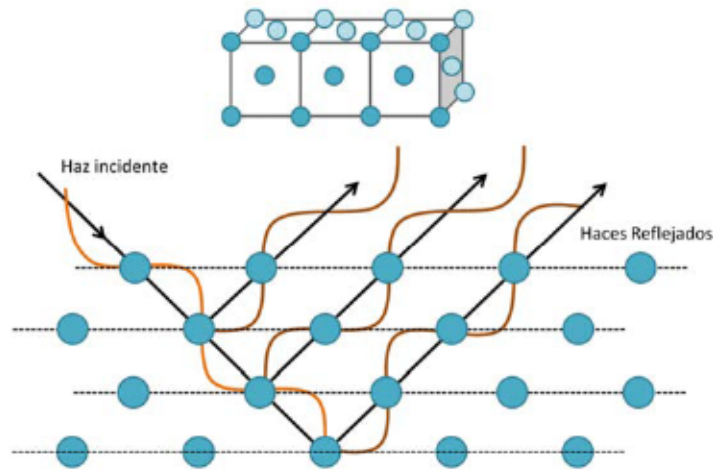


Figura 2.8 Difracción producida por la familia de planos $(0\ 0\ 2)$ en Cu.

Las intensidades de los haces reflejados son detectadas, representándose en función del ángulo que forman el haz incidente y el haz reflejado, generando así el patrón de difracción que es característico para cada estructura (Figura 2.9).

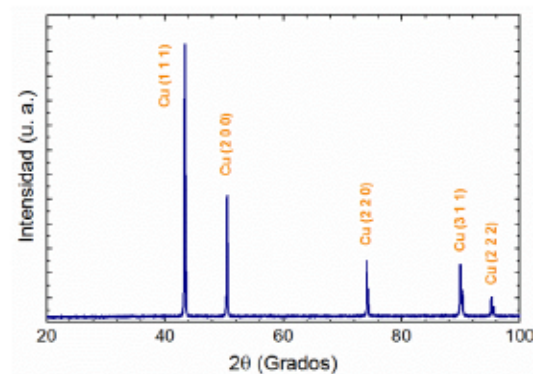


Figura 2.9 Difractograma obtenido a partir de polvo de cobre con una pureza del 99.99 %. Cada pico de difracción se identifica con la familia de planos $(h\ k\ l)$ en la que el haz incidente se ha reflejado.

Este patrón de difracción muestra distintos picos de intensidad variable en función del ángulo de incidencia de los Rayos-X. Cada uno de estos picos se relaciona una familia de planos atómicos mediante la conocida ley de Bragg [21]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (4)$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda incidente y θ el ángulo con el que incide la onda con respecto a la familia de planos (h k l). El difractograma es característico para cada material, lo que permite identificar las diferentes fases cristalinas presentes en el material.

El equipo utilizado en este trabajo fue Philips modelo X'Pert de cátodo de cobre. La indexación y análisis de los datos obtenidos se realizó por medio del software Fullprof [22], el cual, entre otras muchas aplicaciones, permite simular difractogramas teóricos de materiales a partir de la información cristalográfica del material.

Al comparar el difractograma experimental con el teórico es posible identificar las distintas fases cristalográficas que aparecen en el difractograma. En la Tabla 2.4 se muestran las posiciones de los picos más intensos de los distintos compuestos y óxidos más comunes que se podrían encontrar en los materiales producidos en este trabajo tales como óxidos de Cu-O, Cu-O-Y e Y-O, e intermetálicos Cu-Y. Los ángulos de reflexión se han calculado para la longitud de onda característica de un cátodo de Cu de $\lambda_{prom} = 1.54186 \text{ \AA}$.

Compuesto	2 θ	(hkl)	2 θ	(hkl)	2 θ	(hkl)	2 θ	(hkl)	2 θ	(hkl)	Ref.
Cu	43.3	1 1 1	50.5	2 0 0	74.1	2 2 0	89.9	3 1 1	95.2	2 2 2	[19]
Y	26.5	1 1 1	30.7	2 0 0	-	-	-	-	-	-	[23]
CuO	35.6	0 0 2	35.7	-1 1 1	38.9	1 1 1	49.1	-2 0 2	-	-	[24]
Cu₂O	36.6	1 1 1	29.7	1 1 0	61.7	2 2 0	-	-	-	-	[25]
Cu₄O₃	28.1	1 1 2	30.6	2 0 0	31.0	1 0 3	-	-	-	-	[26]
Cu₂O₅Y₂	32.3	2 1 1	33.2	4 0 0	-	-	-	-	-	-	[27]
Y₂O₃	29.1	2 2 2	48.5	4 4 0	-	-	-	-	-	-	[28]
CuY	36.5	1 1 0	65.7	2 1 1	-	-	-	-	-	-	[29]
Cu₂Y		0 0 2		1 1 2							
	41.9	0 2 0	51.9	1 2 1	-	-	-	-	-	-	[30]
		2 0 0		2 1 1							
Cu₄Y	41.7	2 0 0	42.4	1 1 1	-	-	-	-	-	-	[31]
Cu₅Y	20.5	1 1 0	21.6	0 0 1	47.5	2 0 1	-	-	-	-	[32]
Cu₆Y	30.7	0 0 2	34.4	1 1 1	35.5	1 0 2	-	-	-	-	[31]
		1 1 0				2 0 0	-	-	-	-	
Cu₇Y	42.6	1 1 1	42.2	2 0 0	43.6	0 0 2	-	-	-	-	[32]

Tabla 2.4 Posiciones de los picos más intensos de diferentes compuestos Cu-Y y óxidos Cu-O, Cu-O-Y e Y-O más comunes, obtenidos para nuestro difractómetro mediante FullProf.

Además de identificar las fases presentes en el material, a partir del diagrama de difracción de Rayos-X, es posible dilucidar si hay textura en el material. Esto puede hacerse comparando las intensidades relativas de los diferentes picos de difracción experimentales con las teóricas. Sin embargo, para hacer un análisis exhaustivo de la textura sería necesario disponer de un difractómetro con un goniómetro de texturas. El cual, permite determinar la presencia de texturas cristalográficas, a partir de la medida experimental de las figuras de polos.

Por otra parte, Fullprof permite ajustar la estructura cristalina de un determinado material mediante el método de Rietveld [33]. Este análisis permite obtener información adicional sobre la estructura de nuestro material, tales como evaluar la deformación acumulada en la red cristalina y el tamaño de los dominios cristalinos.

3.4 Densimetría – Grado de compactación

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es la producción de materiales completamente densos, lo que hace necesario el uso de técnicas que permitan determinar con precisión el grado de densificación conseguido en los materiales producidos.

El valor teórico nominal de la densidad se ha obtenido mediante la aplicación de la regla de fases, que tiene en cuenta las densidades de los materiales utilizados (cobre, itrio e itria) y su correspondiente fracción en peso en la aleación. En el caso de la presencia de dos fases, la densidad del material sería:

$$\rho_{material} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{\rho_1 \cdot \chi_1 + \rho_2 \cdot \chi_2} \quad (5)$$

siendo ρ_i y χ_i la densidad y fracción en peso de cada material en la aleación, respectivamente.

Las medidas experimentales se obtuvieron mediante la aplicación del principio de Arquímedes sobre muestras con forma rectangular de dimensiones 9x9x3 mm³, con las superficies ligeramente pulidas. Las muestras fueron sumergidas en agua reposada para comparar su peso, ($m_{sum} \cdot g$), y el volumen de agua que desaloja (V), con su peso sin sumergir, ($m \cdot g$). Según el principio de Arquímedes:

$$m \cdot g = m_{sum} \cdot g + \rho_{agua} \cdot V \cdot g \quad (6)$$

donde g es aceleración de la gravedad y ρ_{agua} es la densidad del agua. El valor experimental de la densidad del material será:

$$\rho_{exp} = \frac{m}{V} = \rho_{agua} \cdot \left(\frac{m}{m - m_{sum}} \right) \quad (7)$$

Finalmente, el factor de compactación se obtiene al comparar ambas densidades:

$$Compatación = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teórico}} \cdot 100 \% \quad (8)$$

Aunque el método es muy sencillo, cabe resaltar que suelen existir pequeñas discrepancias entre el resultado obtenido y el grado de compactación real, debido principalmente a la formación de fases no consideradas inicialmente, e incluso a la pérdida del porcentaje inicial de alguna de las fases durante los procesos de producción. A causa de lo cual, se considera que los resultados obtenidos por esta técnica suelen tener una precisión relativa entre el 1 y 2 %.

En algunos casos, los resultados de densidad se compararon con los obtenidos en un picnómetro de He, que mide la densidad a partir de la masa del material y el volumen de gas que desplaza. Los valores obtenidos usando ambas técnicas fueron muy similares.

3.5 Microscopía Óptica – Inspección superficial

Actualmente existen multitud de técnicas de microscopía con gran poder de resolución y capacidad de análisis composicional. Sin embargo, la microscopía óptica sigue siendo una herramienta fundamental para el estudio metalográfico de los materiales [34], especialmente para realizar una caracterización general de los materiales producidos. El uso de la microscopía óptica requiere una preparación previa de la muestra bastante exigente, pues la superficie del material debe tener un buen acabado libre de artefactos.

En este trabajo se utilizó un microscopio óptico Nikon con objetivos de X5, X10, X20, X50 y X100, al que se acopló una cámara CCD. El microscopio permite el uso de filtros, luz polarizada, y la obtención de imágenes mediante las técnicas de campo brillante y de campo oscuro (Ver Figura 2.10). La primera se realiza mediante la observación directa de la luz reflejada por la muestra. La técnica de campo oscuro utiliza un cono hueco de luz centrado en la zona a observar, recogiendo sólo la luz reflejada por la muestra. Esto permite revelar con gran contraste las irregularidades de la superficie, tales como poros, partículas o fronteras de grano.

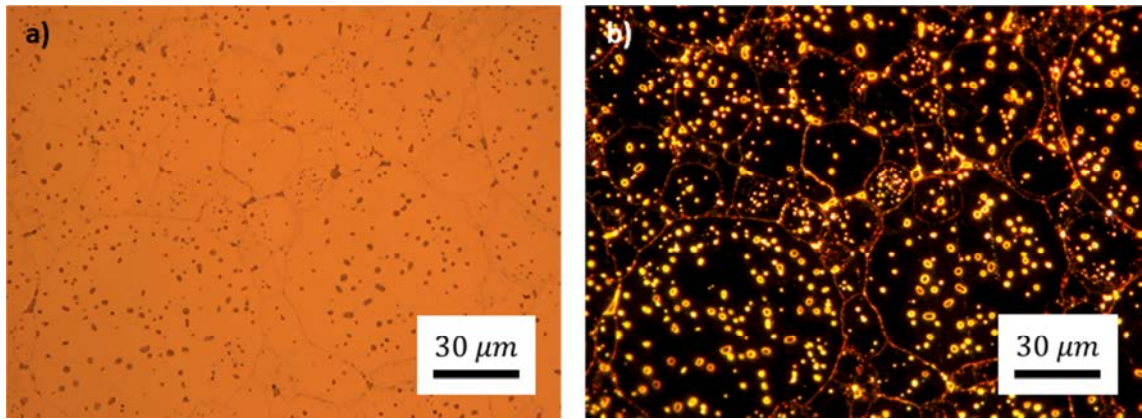


Figura 2.10 Micrografías tomadas por microscopio óptico mediante campo brillante (a) y campo oscuro (b), revelando las fronteras entre las partículas iniciales del polvo.

Como se puede observar en la Figura 2.10, en condiciones de campo brillante es más sencillo observar cambios de coloración, debidos a diferencias entre los materiales que componen la muestra (anaranjado para el cobre y grisáceo para el itrio). Sin embargo, en campo oscuro, los defectos del relieve, tales como poros o fronteras de partícula, son más evidentes.

Se debe resaltar que el microscopio dispone de varios complementos que ayudan a la identificación de estructuras y su registro como: i) Filtros de absorción que atenúan la luz incidente en la muestra o longitudes de onda específicas, ii) un juego de filtros polarizadores que ayudan a aumentar el contraste cuando observamos diferentes granos o superficies que alteran la polarización de la luz y iii) un diafragma y colimador que permite hacer más axial el haz de luz, mejorando la nitidez de la imagen.

3.6 Microscopía electrónica de barrido – Microestructura y composición

El microscopio electrónico de barrido (SEM) [35] es un microscopio que hace incidir sobre la superficie de la muestra electrones en lugar de fotones. La interacción electrón-átomo produce distintas señales que son recogidas por diferentes detectores para su análisis. Los detectores se clasifican según la naturaleza de la señal a detectar en: i) detectores de electrones retrodispersados, ii) detectores de electrones secundarios y iii) detectores de Rayos X.

Los electrones secundarios (SE), se producen por dispersión inelástica entre los electrones incidentes y los electrones de las capas más externas de los átomos de la muestra y, éstos últimos adquieren suficiente energía para ser eyectados desde la superficie de la muestra. La recolección de este tipo de electrones aporta información sobre la topografía de la superficie, cuyo contraste suele variar dependiendo de la

orientación cristalográfica del área donde impacte el haz de electrones. Esto permitirá identificar fronteras de grano, detectar cavidades, agujeros, fracturas, fenómenos de decoherencia, etcétera como se puede observar en la Figura 2.11.

Por otra parte, los electrones retrodispersados (BSE) se producen por dispersión elástica causada por la repulsión de un electrón del haz incidente por la carga atómica del material, lo que confiere sensibilidad en cuanto al número atómico del átomo con el que interacciona el electrón. La recolección de este tipo de electrones producirá un mapa composicional por contraste, permitiendo diferenciar partículas o áreas de material distintas a la matriz, tal y como se observa en la Figura 2.11.

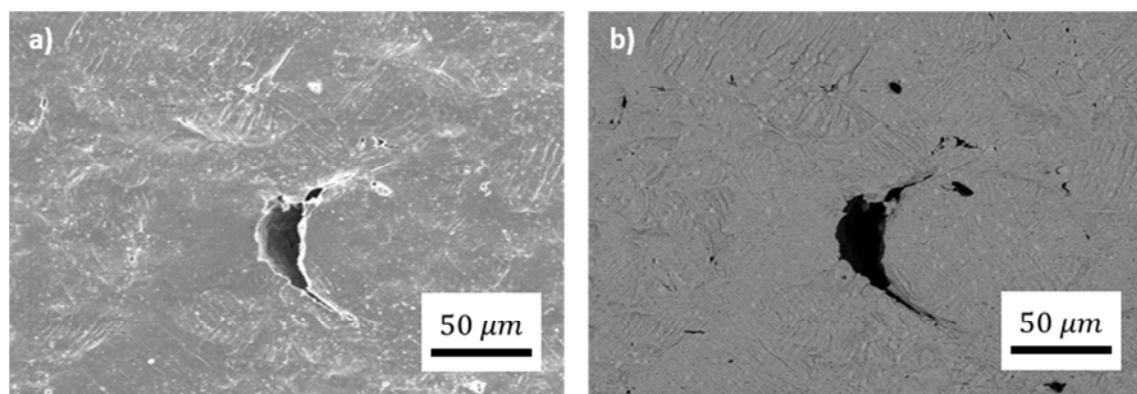


Figura 2.11 Micrografías de SEM obtenidas por electrones secundarios (a) y retrodispersados (b) de la superficie de una probeta sometida a tracción en condiciones de temperatura ambiente.

Finalmente, el haz de electrones incidente puede también interaccionar con los electrones de las capas más profundas de los átomos del material, los cuales pueden adquirir energía suficiente y pasar a ocupar un hueco en una capa más externa. En este caso, un electrón de una capa más externa próxima pasará a ocupar el hueco en la capa más profunda emitiendo un fotón con la energía excedente. Estos fotones pueden ser recogidos mediante técnicas espectroscópicas EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) y proporcionar información muy valiosa sobre los tipos de átomos presentes en el material así como su proporción.

Como conclusión, el microscopio electrónico de barrido permite obtener información de las estructuras mediante mapas topográficos y composicionales de los materiales, lo que ofrece una intensiva y precisa caracterización de la estructura de los materiales. Actualmente, los equipos dotados con un haz generado por emisión de campo alcanzan a resolver estructuras nanométricas.

3.7 Microscopía electrónica de transmisión - Microestructura y composición (II)

Aunque menos utilizada en este trabajo, la microscopía electrónica de transmisión [36] se utiliza para aquellos casos en los que se necesita una inspección más precisa que el microscopio de barrido, ya que dicha técnica permite llegar a observar la microestructura a escala atómica y determinar las distintas fases cristalográficas mediante difracción de electrones.

Al igual que la microscopía de barrido, sobre la muestra se hace incidir un haz de electrones. En este caso el haz atraviesa la muestra, y se extrae información de los electrones dispersados elástica e inelásticamente. Como en el microscopio de barrido, los electrones dispersados elásticamente son aquellos desviados de su trayectoria sin pérdida de energía. El número de electrones que atraviesan la muestra depende de su grosor. Esto hace necesario muestras extraordinariamente delgadas, de manera que además de desbastar y pulir los discos de 3 mm de diámetro hasta espesores inferiores a 100 micras, debe realizarse una reducción de espesor posterior mediante otras técnicas (devaste por haz de iones o electro-pulido) que produzcan unas playas en el material transparentes al haz de electrones.

En los materiales cristalinos, los electrones son desviados en un ángulo fijo, definido por la longitud de onda del haz y la distancia entre los planos atómicos de la muestra (Ley de Bragg), proporcionando imágenes de difracción de electrones que permiten identificar la estructura cristalográfica del área observada.

Por otra parte, los electrones dispersados inelásticamente, que han sido desviados de su trayectoria por los átomos con pérdida de energía, también han de transmitirse o dispersarse por los átomos de la muestra. Los que son dispersados por segunda vez elásticamente forman las llamadas líneas de Kikuchi, de gran importancia en el estudio de estructuras cristalinas. Estos electrones también son utilizados en espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), para obtener información tanto de los elementos presentes en la muestra como de la naturaleza de sus enlaces.

3.8 Tamaño de grano y partícula - Estructura y composición (III)

Los materiales producidos en este trabajo son materiales policristalinos, es decir, se componen de muchos granos, cada uno de ellos es un monocristal, cuyas orientaciones varían de unos granos a otros.

El tamaño de grano en los metales está relacionado con las propiedades mecánicas del material, como describe el efecto Hall-Petch. Este relaciona el tamaño de grano con la tensión de deformación plástica [37], de manera que cuanto mayor es el tamaño de grano, más blando es el material y viceversa. Este efecto es debido a que las fronteras de grano actúan como barrera a la hora de transmitir dislocaciones entre granos, dado que se produce un cambio de la orientación cristalográfica. Durante una deformación plástica, las dislocaciones se mueven a través del material y se acumulan donde encuentran obstáculos a su desplazamiento, p.e. en fronteras de grano, dando lugar a un endurecimiento, que hace necesario aumentar la tensión aplicada para que las dislocaciones consigan superar dicho obstáculo. Como resultado, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es la densidad de fronteras de grano, y por tanto, mayor tensión soportará el material. Esta ley se cumple a escalas micrométricas, pero no a escalas nanométricas, donde el modelo de dislocaciones moviéndose por granos deja de tener validez.

A escala nanométrica la deformación se debería al deslizamiento de fronteras de grano. En este caso, el material se ablandaría al disminuir el tamaño de grano, pues con ello aumenta el número de fronteras y se facilita, por tanto, el deslizamiento de las fronteras. Esto se conoce como efecto Hall-Petch inverso, y existen algunas evidencias experimentales [38].

Actualmente la técnica de EBSD permite revelar y estudiar la estructura de granos de un material. Desafortunadamente, es una técnica que no está universalmente disponible en todos los laboratorios y requiere una preparación específica de la superficie de las muestras.

La norma más extendida para estudiar el tamaño medio de grano equiaxiales en un material policristalino es la ASTM E112, también conocida como la regla de las intersecciones línea-frontera de grano. Pero esta norma no permite obtener la distribución volumétrica de tamaños de grano, lo cual la hace insuficiente cuando la distribución de grano no es monomodal o normal.

Dado que se deseaba obtener la distribución volumétrica o en frecuencia de la distribución de tamaño de grano de nuestro material, se procedió a aplicar un análisis más sofisticado basado en el método bidimensional de Schwartz [39]. Este método requiere medir la sección de numerosos granos, no inferior a 1000. En nuestro caso, las medidas se realizaron a partir de imágenes obtenidas por microscopía óptica o SEM.

Tras la adquisición de las micrografías, se realizó la medición de al menos 2000 granos en diferentes zonas aleatorias del mismo material. Aplicando el análisis Jhonson-Saltykov stereological method [40, 16], se calculó la distribución real en volumen de tamaños de grano en nuestro material. Este método permite caracterizar de forma precisa la distribución de tamaños de grano, determinando si ésta es monomodal o no y obtener las fracciones volumétricas de las distintas distribuciones de tamaño de grano presentes en el material.

3.9 Detección de radiación infrarroja - Contenido en Carbono y Oxígeno

Uno de los mayores problemas en la producción de materiales por ruta pulvimetalúrgica es la introducción de impurezas u otros elementos contaminantes, al ser los polvos de materiales metálicos muy reactivos con la atmósfera y por su alta relación superficie volumen. Esto hace necesario un estricto control en la manipulación de los materiales en todas las etapas de procesado y en el seguimiento del contenido de impurezas, especialmente impurezas ligeras como O y C.

En el caso del Cu, pequeñas cantidades de impurezas de O alteran la conductividad térmica y las propiedades mecánicas del material final. Es necesario aplicar técnicas de análisis que tengan la capacidad de detectar concentraciones de los elementos contaminantes del orden de ppm (partes por millón).

Para determinar el contenido de oxígeno y carbono se utilizaron dos equipos de detección infrarroja a partir de la fusión de una pequeña parte de material. Los equipos fueron los equipos LECO modelos TC500 y CS200.

El proceso consiste en la introducción de una pequeña cantidad de material (entre 0.2 y 0.8 gramos) en un horno de inducción de atmósfera inerte de He donde se funde y mantiene incandescente por unos segundos. Un espectroscopio de absorción óptica analiza los gases emitidos y determina las concentraciones de impurezas [41, 42, 43].

4. Ensayos mecánicos

4.1 Introducción

El cobre puro es un material dúctil a temperatura ambiente. Sin embargo, este comportamiento puede modificarse mediante la adición de otros elementos a la matriz, la aplicación de tratamientos térmicos o tratamientos mecánicos mediante la

deformación plástica del material. Estos procesos producen cambios en la microestructura, como la aparición de precipitados o la variación en el tamaño de grano, entre otros, que modifican las propiedades mecánicas del material.

Para estudiar las propiedades mecánicas de los materiales producidos se han realizado ensayos de micro-indentación y de tracción en función de la temperatura. El rango de temperaturas en que se realizaron los ensayos de tracción fue de temperatura ambiente (RT) a 500 °C, pues este rango contiene la ventana de operación de temperaturas para el Divertor (RT – 400°C).

4.2 Ensayo de Micro-indentación

La Micro-indentación (también conocida como Microdureza) es un método sencillo para obtener la dureza de un material [44]. Para ello, se realizan indentaciones en la superficie del material mediante una punta con dimensiones y geometría bien definidas, aplicando la carga establecida durante un tiempo de 20 segundos. La punta utilizada se caracteriza por una geometría piramidal con base cuadrada, conocida como Vickers (Figura 2.12).

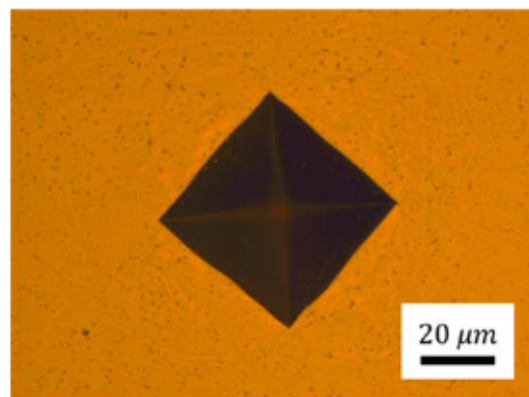


Figura 2.12 Huella, tras someter cobre a un ensayo de microdureza durante 20 segundos con 10 gramos de carga.

Tras retirar el indentador, se miden las dimensiones de la huella de indentación. Las cargas aplicadas variaron entre 10 y 1000 gramos, obteniéndose un valor de la microdureza Vickers (HV) a partir de la siguiente relación.

$$HV = \frac{C \cdot \sin(136^\circ/2)}{d^2} \quad (9)$$

donde C es la carga expresada en kilogramos, d es la diagonal en milímetros y HV la dureza en unidades de Vicker, o lo que es equivalente $Kg \cdot f/mm^2$. Aunque estas son las unidades usualmente utilizadas en ingeniería, es conveniente expresar la

microdureza en MPa para comparar más fácilmente los valores de microdureza con los resultados obtenidos mediante otras técnicas. Dicho cambio de unidades se realiza de forma sencilla según la expresión:

$$HV[MPa] = 9.807 \cdot HV[Vicker] \quad (10)$$

Aunque su aplicación es sencilla al ser el único parámetro la carga aplicada, esta debe seleccionarse en función de la microestructura concreta del material y de lo que se desee analizar. La utilización de distintas cargas, puede dar lugar a valores diferentes de la dureza para un mismo material, tal y como se observa en la Tabla 2.5. Esto es debido a que cargas más altas producen huellas más grandes, que dan información promedio de una región que incluye mayor número de granos y estructuras, obteniéndose la dureza promedio del material o macroscópica. Sin embargo, el uso de cargas menores hace que el área de material deformado sea más pequeña, en las que pueden dominar estructuras diferentes presentes en el material (fronteras de grano, conjunto de granos pequeños o la matriz de un grano individual), obteniéndose una microdureza diferente a la promediada, como se observa en la Tabla 2.5. Por lo que, si la carga es demasiado pequeña, al realizar un gran número de microindentaciones se observará una gran dispersión en los valores de microdureza obtenidos.

Carga (g)	Diámetro (μm)	HV (MPa)
10	17 ± 2	648 ± 150
1000	164 ± 7	660 ± 20

Tabla 2.5 Microdureza a diferentes valores de la carga para el material Cu-0.8Y.

Para mostrar los distintos valores de la microdureza procedentes de zonas de un material con distintas estructuras, se ha pulido una muestra de material Cu-0.8Y consolidado mediante HIP (Figura 2.13), donde se practicaron varias indentaciones con carga de 10 gramos sobre regiones con estructuras claramente diferenciadas, siendo el tamaño final de la huella del orden o inferior al de la microestructura donde se realizó la indentación. La medida se repitió al menos 12 veces en estructuras equivalentes, calculándose a continuación el valor medio y su dispersión. La Tabla 2.6 muestra los resultados obtenidos, donde se pone de manifiesto que cada región con una microestructura local característica manifiesta microdurezas específicas diferentes. En cambio, para grandes cargas, el volumen de la huella de indentación incluye un promedio de todas las estructuras que presenta el material, obteniéndose siempre el mismo valor y menor dispersión como se observó en la Tabla 2.5.

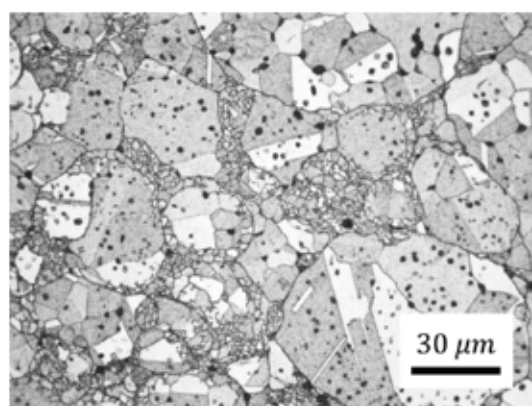


Figura 2.13 Micrografía mediante microscopio óptico sobre el material Cu-0.8Y consolidado, donde se identifican distintas estructuras antes del ensayo de microindentación.

Carga (g)	Estructura	Diámetro (μm)	HV (MPa)
10	Granos mayores al diámetro de la huella	16.7 ± 0.8	660 ± 70
10	Frontera de granos	18 ± 3	590 ± 140
10	Granos menores al diámetro de la huella	17 ± 2	700 ± 80
10	Zona de precipitados	16 ± 1	600 ± 100

Tabla 2.6 Valores de la microdureza sobre las diferentes estructuras presentes en el material Cu-0.8Y sinterizado, visibles en la Figura 2.13.

Finalmente, cabe indicar que esta técnica requiere una superficie plana pulida a espejo, donde la distancia entre indentaciones sucesivas debe ser al menos cuatro veces el tamaño de la huella de indentación. Y además debe obtenerse como la media de varias indentaciones para tener un valor más fiable.

4.3 Ensayo de Tracción

Los ensayos de microdureza dan una idea de la resistencia mecánica de los materiales. Sin embargo, esta información es escasa de cara a conocer el comportamiento mecánico de los materiales, ya que no ofrecen información sobre la elongación o resistencia máxima de los materiales, parámetros vitales a la hora del diseño seguro de un dispositivo. Además, no es habitual que se realicen ensayos de este tipo en condiciones de temperatura, y esta es necesaria, dado que para el entorno de operación del divisor se contemplan temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C.

Por tanto, los ensayos de tracción complementan este tipo de ensayos ya que permiten evaluar el comportamiento mecánico de los materiales cuando estos son sometidos a tensión [45] a distintas temperaturas. Mediante el análisis de estos ensayos se obtienen las propiedades mecánicas fundamentales del material: tensión máxima de deformación

(UTS), tensión de deformación permanente o deformación plástica (YS) y el límite de deformación a rotura [46].

Para el desarrollo de estos ensayos se ha utilizado la máquina de ensayo Shimazy-autograph de la serie AG1, equipada con un horno Maytec y un sistema de refrigeración que permite realizar ensayos en condiciones de temperatura bajo flujo de Ar en el rango de 20 a 700 °C, previa preparación de muestras y calibración del equipo.

4.3.1 Preparación

La forma y dimensiones de las probetas se detallan en el Anexo I; se han obtenido mediante electroerosión por hilo, tal y como se ha indicado en la segunda sección de este capítulo. Previamente a los ensayos de tracción, las probetas se han pulido a espejo y se han sometido a un tratamiento térmico de 250 °C, en condiciones de alto vacío, durante dos horas a fin de eliminar las posibles tensiones producidas durante el mecanizado y pulido.

4.3.2 Calibración

Previo a cada ensayo, los sensores de carga fueron calibrados. Tras ello, la probeta se situó en el sistema de tracción y seguidamente se realizó la alineación del sistema.

Para ensayos a temperatura, se debe tener en cuenta que el sistema necesita un tiempo de termalización, como se describe en el Anexo II. Para evitar en lo posible la oxidación de la superficie de las muestras, se mantiene un flujo de Ar en el interior del horno durante los ensayos a elevada temperatura.

4.3.3 Ensayo

Una vez situada la probeta y termalizado el sistema, el ensayo se inicia controlado por el Software Trapezium, que registra los valores de la carga frente a la deformación en función del tiempo.

A partir de estas variables se construye la curva tensión-deformación ingenieril ($e - S$) mediante las siguientes relaciones:

$$S = \frac{F}{A_0} \quad (11)$$

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (12)$$

donde F es la carga a que se somete la probeta, A_0 es la sección inicial de la zona de deformación, L_0 su longitud e ΔL es la variación respecto de la longitud inicial. A partir de

estos datos se representan las curvas tensión-deformación (Figura 2.14) que permiten obtener las propiedades mecánicas del material:

- El *Módulo de Young* (E): Es el valor de la constante elástica del material, que se determina a partir de la pendiente de la curva tensión-deformación en la zona elástica.

$$E = \frac{dS}{de_{\text{zona elástica}}} \quad (13)$$

Aunque en teoría es posible obtener este valor de la parte de deformación elástica de la curva, no se puede calcular un valor fiable en estos ensayos ya que hay que tener en cuenta múltiples factores, como la propia elasticidad de la máquina y de los sistemas de agarre de las probetas, entre otros.

- *Tensión de deformación plástica, Yield Strength* o YS (S_{YS}, e_{YS}): es el punto de la curva ($S - e$) donde se considera que el comportamiento elástico termina y comienza su comportamiento plástico, pero no es un punto poco exacto. En metales se toma como criterio el punto que dista un 0.2 % en deformación de donde la relación $S - e$ deja de ser lineal (régimen elástico).
- *Tensión máxima, Tensile Strength, Ultimate Tensile Strength* o UTS (S_{UTS}, e_{UTS}): Punto de la curva donde la carga soportada es máxima.
- *La Elongación a fractura* (e_f): es la cantidad de deformación a la que es sometido un material antes de romper.

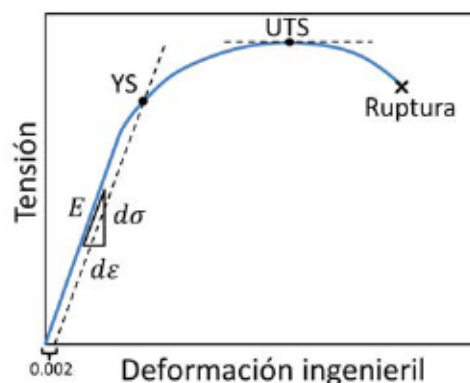


Figura 2.14 Parámetros que indican las propiedades mecánicas de un material en una curva Tensión-Deformación Ingenieril.

Las curvas Tensión-Deformación ingenieril son frecuentes en gran parte de la literatura. No obstante, en ellas no está considerado el cambio dinámico de la longitud y sección

que sufren las probetas durante la deformación, lo cual conduce a no poder comparar ensayos con probetas de diferentes dimensiones o geometrías debido al fenómeno de estricción (*necking*), que se magnifica cuando hay grandes deformaciones plásticas.

Considerar este cambio dinámico longitud-sección implica tener en cuenta la sección, A , y longitud, L , en cada instante del ensayo, lo que conduce a definir las variables de tensión y deformación verdaderas ($\sigma - \varepsilon$). Estas nuevas variables están relacionadas con las variables ingenieriles. Para establecer dicha relación es necesario tener en cuenta que, independientemente de la deformación producida, el volumen del material es constante:

$$A_o \cdot L_o = A \cdot L \quad (14)$$

A partir de esta consideración, las variables de tensión y deformación verdaderas ($\sigma - \varepsilon$) se obtienen a partir de las correspondientes variables ingenieriles mediante las siguientes relaciones:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_o} \frac{A_o}{A} = S \frac{A_o}{A} = S \cdot \frac{L}{L_o} = S(1 + e) \quad (15)$$

$$\varepsilon = \int_{L_o}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_o}\right) = \ln(1 + e) \quad (16)$$

De ellas se deduce que, mientras la deformación sea uniforme, las nuevas variables σ y ε son independientes del fenómeno de estrangulamiento, y por tanto, permiten comparar los valores de las propiedades mecánicas obtenidas con distintas morfologías de probetas. Por ello se define:

- *Tensión verdadera de deformación plástica (True YS)*: valor de la tensión verdadera para la cual comienza la deformación plástica, que de nuevo se toma el criterio considerar el valor de la tensión verdadera a 0.2 % de deformación.
- *Tensión máxima verdadera (True Tensile Strength o True UTS)*: Corresponde a la tensión verdadera donde la carga es máxima, y se corresponde con el inicio de la estricción de la probeta.
- *Estricción*: Es el punto de inestabilidad donde el material se deforma plásticamente de manera no uniforme produciéndose una escisión en la probeta que degenerará en el punto de ruptura.

El inicio de la estricción suele coincidir con el valor máximo de carga, sin embargo, se puede establecer una relación para dicho punto que considere el fin del comportamiento plástico uniforme, considerando que la tensión de tracción aplicada y la respuesta del material es la misma, de manera que $dF = 0$:

$$\left. \begin{array}{l} F = \sigma A \\ dF = 0 \end{array} \right\} \rightarrow 0 = \sigma \cdot dA + A \cdot d\sigma \quad (17)$$

Además, dado que el volumen se mantiene constante:

$$\left. \begin{array}{l} V = L \cdot A \\ dV = 0 \end{array} \right\} \rightarrow 0 = A \cdot dL + L \cdot dA \quad (18)$$

Según la ecuación (16), la deformación verdadera para un cambio infinitesimal de la longitud es:

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} \quad (19)$$

Como resultado, el punto de inestabilidad (Necking) cumple la condición:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma \quad (20)$$

Esta expresión permite establecer con precisión el inicio de la estricción, pues en dicho punto la pendiente de la curva $\sigma - \varepsilon$ es igual a la tensión verdadera. A partir de las relaciones 15, 16 y 20, se obtiene que en el punto de estrangulamiento se cumple la condición:

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{\sigma}{1 + e} \quad (21)$$

Esta expresión permite obtener gráficamente el valor de la tensión máxima verdadera, lo que se conoce como el criterio de Considère. Tal y como se ilustra en la Figura 2.15, sería el lugar de la curva $\sigma - e$ cuya tangente cumple la relación (21).

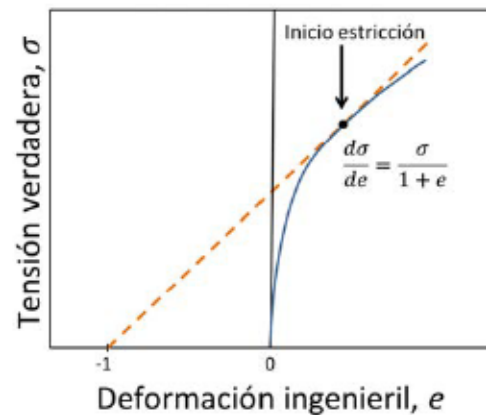


Figura 2.15 Representación gráfica del criterio de Considère que establece el inicio de la estricción cuando se alcanza la carga máxima.

Por tanto, tras analizar los parámetros fundamentales que se pueden obtener de las curvas de tracción, podemos definir tres regiones para el comportamiento mecánico:

- *Región elástica:* zona de la curva donde la relación Tensión-Deformación es lineal y queda caracterizada por el Módulo de Young. Al dejar de aplicar tensión la probeta recupera sus dimensiones iniciales.
- *Región Plástica:* comienza tras alcanzarse el YS hasta la aparición de la estricción. En esta región el material adquiere una deformación permanente tras relajación.
- *Región de Ruptura:* comprende desde el inicio de la estricción hasta la ruptura de la probeta.

La región de deformación plástica es de gran interés, ya que permite estudiar la plasticidad del material y nos indica la capacidad del material a ser deformado sin romperse.

Para obtener la deformación plástica (elongación uniforme) de un material sometido a una carga se ha de extraer la deformación elástica, ya que en caso de eliminar la carga el material recuperaría dicha deformación. Al ser la deformación total la suma de la deformación elástica y plástica, se cumple que

$$\varepsilon_T = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \frac{\sigma}{E_{True}} - \varepsilon_p \quad (22)$$

Donde E_{True} es el módulo de elasticidad para los valores de tensión-deformación verdadera, pudiendo obtenerse la deformación plástica como:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_T - \frac{\sigma}{E_{True}} \quad (23)$$

Mediante esta expresión podemos extraer el comportamiento estrictamente plástico del material. Esta estimación nos permite obtener la deformación plástica del material ε_p , de gran importancia para la aplicación en ingeniería de los materiales.

Según ha establecido la organización de ITER [47], los valores característicos de las propiedades mecánicas de un material a considerar para su aplicación en fusión son: la elongación uniforme del material y el límite de tensión a soportar por el material. Este último se calcula a partir de la tensión ingenieril obtenida para el punto de deformación plástica y la tensión máxima donde la deformación es uniforme siguiendo el criterio:

$$\text{Tensión Máxima para los materiales} = \min\left(\frac{1}{3}S_{YS}; \frac{2}{3}S_{UTS}\right) \quad (24)$$

4.4 Ensayos para estudio del volumen de activación

La deformación de los materiales metálicos se debe al movimiento de las dislocaciones. Las dislocaciones son defectos unidimensionales debidos a una discontinuidad en la simetría cristalina del material producida por el desplazamiento de átomos. Se generan cuando el material es sometido a esfuerzos suficientemente intensos como para ser deformado plásticamente.

A temperatura ambiente, el movimiento de las dislocaciones dependerá de la intensidad del esfuerzo y de los obstáculos que encuentren en el material. Las fronteras de grano, precipitados, desorientación entre los granos y otros defectos, pueden generar barreras que dificultan el paso de las dislocaciones [48]. Cuantos más obstáculos encuentren las dislocaciones para moverse libremente, el material soportará tensiones mayores, lo cual implica que aumenta la energía necesaria para que las dislocaciones superen dichos defectos. La energía mínima por unidad de volumen necesaria para iniciar el movimiento de las dislocaciones se denomina *energía de activación*. Este es un parámetro importante que determina la capacidad de un material a soportar cargas sin deformarse plásticamente.

Por otra parte, la temperatura es un factor que puede reducir esta energía de activación, ya sea por la activación de mecanismos de difusión, por recristalización que reduzca la presencia de obstáculos al movimiento de las dislocaciones, o bien debido al aumento de la vibración de los átomos del material, aportando parte de la energía necesaria para que el movimiento de las dislocaciones sea posible.

No obstante, la teoría está referida a tensión y deformación de cizalla, por lo que en el Anexo III se recoge brevemente la relación entre la tensión verdadera (σ) y deformación verdadera (ϵ), definidas anteriormente, y la tensión de cizalla (τ) y deformación de cizalla (γ) que se utilizarán a continuación para describir el procedimiento de cálculo de la energía de activación (para una información más detallada consultar [48]).

Partiendo de la relación del movimiento de dislocaciones de Orowan, se propone que la velocidad de deformación de cizalla ($\dot{\gamma}$) es proporcional a la densidad de dislocaciones en movimiento (ρ_m), a su velocidad media de desplazamiento (v) y al vector de Burgers (b), cuyo módulo es del orden del parámetro de red:

$$\dot{\gamma} = A \cdot \rho_m \cdot b \cdot v \quad (25)$$

siendo A un coeficiente geométrico. Sin embargo, a pesar de relacionar la deformación con el movimiento colectivo de las dislocaciones, esta relación no introduce el efecto de la temperatura. Usando el análisis probabilístico de Boltzmann, es posible introducir la dependencia de la velocidad de deformación de cizalla con la temperatura. Si ΔG es la energía de activación para el movimiento de las dislocaciones se tiene la siguiente relación:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot \exp(-\Delta G/KT) \quad (26)$$

donde K es la constante de Boltzmann.

Por otro lado, la energía de activación depende de la temperatura y de la tensión de cizalla:

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \tau}\right)_T d\tau + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_\tau dT \quad (27)$$

Donde, teniendo en cuenta el primer principio de la termodinámica, es posible identificar dos factores: la entropía de activación (ΔS) y el volumen de activación (V):

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_\tau \quad (28)$$

$$V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \tau}\right)_T \quad (29)$$

De estos parámetros, el volumen de activación tiene relación con el área barrida por las dislocaciones. Por tanto, mediante las relaciones (27) y (29) se obtiene la relación de la energía de activación y su volumen correspondiente:

$$\Delta G = \Delta G_0 + V \cdot \tau \quad (30)$$

A partir de esta relación y teniendo en cuenta la relación (26), se puede obtener una expresión para calcular el volumen de activación a partir de parámetros experimentales:

$$V = kT \frac{d \ln(\dot{\gamma})}{d\tau} \quad (31)$$

Si se considera además la ecuación de Orowan (23):

$$V = KT \left(\frac{\partial \ln \rho_m}{\partial \tau} + \frac{\partial \ln v}{\partial \tau} \right) \quad (32)$$

Por consiguiente, el volumen de activación depende tanto de la densidad como de la velocidad de las dislocaciones.

4.4.1 Procedimiento experimental

Existen varios procedimientos experimentales para determinar el volumen de activación a partir de la ecuación (31). Entre ellos, en la literatura, destacan dos tipos de métodos:

- Ensayos de salto (o tensión), donde la probeta es sometida a un cambio brusco de la velocidad de deformación [49].
- Ensayos de relajación, en los que se estudia la evolución de la carga cuando deja de aplicarse deformación sobre la probeta [49].

Dada la ductilidad del cobre, se ha diseñado un ensayo que combina la repetición intercalada de ambos tipos de ensayos a lo largo de la elongación uniforme de cada probeta, lo que ha permitido obtener el máximo de información optimizando la cantidad de material invertido.

Para ello, se reprogramó la máquina de tracción para crear un ensayo de tracción con ambas etapas en repetición que se inicia una vez alcanzado el régimen plástico de deformación; la relajación seguida de salto puede observarse en la Figura 2.16.

Durante la primera etapa, el material es deformado plásticamente durante un tiempo determinado, para seguidamente detener la deformación por otro periodo de tiempo, registrando la evolución de la tensión durante esta fase de relajación. En la segunda etapa se recupera la velocidad de deformación y se mantiene hasta obtener de nuevo un

pequeño tramo de deformación plástica. Finalmente, se compara la evolución del tramo de relajación con la evolución del de deformación plástica a velocidad constante.

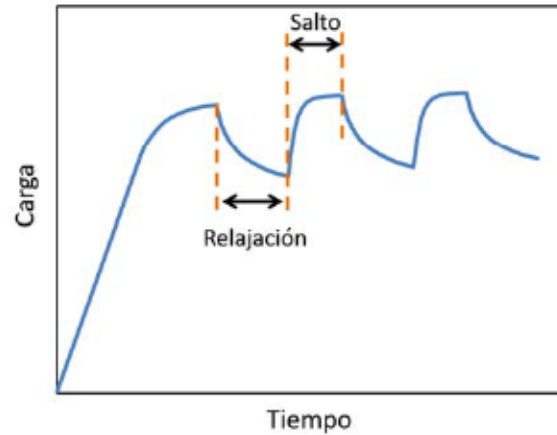


Figura 2.16 Simulación de los ensayos Tensión-Relajación expresada en términos de la deformación que aplica la máquina y el esfuerzo que mide.

Una vez descrita la evolución de cada etapa, se procede al análisis de ambas con el fin de extraer los parámetros objeto de estos ensayos.

Etapas de Relajación

Es la primera etapa a considerar, durante la cual, la probeta ha sido previamente deformada por el sistema a velocidad constante hasta alcanzar la región plástica del material. La deformación aplicada consta por tanto de una componente plástica y otra elástica

$$\gamma_{aplicada} = \frac{\tau}{E} + \gamma_p \quad (33)$$

donde E es el Módulo de Young. Por tanto, la velocidad de dicha deformación es:

$$\dot{\gamma}_{aplicada} = \frac{\dot{\tau}}{E} + \dot{\gamma}_p \quad (34)$$

Una vez que la deformación alcanza la región plástica, la velocidad de deformación aplicada se reduce a cero, manteniendo la elongación constante y dando comienzo la etapa de relajación, donde el sistema registra la variación de tensión. Esta variación de tensión es debida a la recuperación elástica del material, de manera que la probeta se deforma internamente durante la relajación por el efecto de la recuperación elástica:

$$\dot{\gamma}_p = -\frac{\dot{\tau}}{E} \quad (35)$$

Esta relajación es muy importante en los primeros momentos, ya que se observa un comportamiento logarítmico que responde a la siguiente relación:

$$\Delta\tau = -\frac{kT}{V_r} \ln\left(1 + \frac{t}{c_r}\right) \quad (36)$$

Donde V_r es el volumen de activación aparente y c_r es la constante temporal. La evolución temporal de dicha relación es:

$$\Delta\dot{\tau} = -\frac{kT}{V_r} \left(\frac{1}{c_r + t}\right) = \dot{\gamma}E \quad (37)$$

La cual, mediante la expresión (31), permite extraer el volumen de activación aparente obtenido mediante este tipo de ensayo:

$$V_r = kT \ln \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau} = kT \ln \frac{\partial \ln(-\dot{\tau}/E)}{\partial \tau} \quad (38)$$

Se debe poner especial atención a que dicha relación es aplicable a los primeros instantes de la relajación, donde la relación entre $\ln(-\dot{\tau})$ y $\Delta\tau$ es lineal, descartando la siguiente región, donde los mecanismos son más lentos y por tanto de menor contribución. Por las características de esta etapa, no se produce deformación externa al sistema, por lo que la densidad de dislocaciones se mantiene constante. Teniendo en cuenta la relación (32), el volumen de activación aparente, se relaciona directamente con la deformación mediante:

$$V_r \propto KT \left(\frac{\partial \ln v}{\partial \tau}\right) \quad (39)$$

y por tanto, la velocidad media de las dislocaciones es proporcional a V_r

$$v \propto \exp\left(\frac{\tau \cdot V_r}{KT}\right) \quad (40)$$

Etapas de Tensión

Una vez pasado un tiempo suficiente de relajación, se aplica de nuevo una velocidad de deformación recuperando la deformación plástica. El registro de la tensión-deformación antes y después de la aplicación de la velocidad de deformación nos permite expresar la ecuación (31) como:

$$V = KT \frac{\ln(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)}{\tau_2 - \tau_1} \quad (41)$$

Que aplicada a la relación (32), determina la relación entre la densidad de dislocaciones móviles y su velocidad con la tensión aplicada a una deformación determinada.

Dada la complejidad de conseguir la misma deformación para cada ensayo, se repitió la experiencia durante toda la deformación uniforme, analizando la evolución de los respectivos volúmenes de activación para los distintos estados de deformación. Con el objetivo de estimar la variación de la densidad dislocaciones en función de la deformación.

Finalmente, podemos obtener la denominada sensibilidad a la velocidad de deformación (m), que es inversamente proporcional al volumen de activación según la expresión:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (42)$$

o bien a partir del volumen de activación.

$$m = \frac{k \cdot T}{V \cdot \gamma} \quad (43)$$

Observación

Durante los ensayos se obtuvo un gran volumen de datos, por lo que fue necesario elaborar un código de análisis. Su cometido fue automatizar la obtención de los puntos correspondientes a cada etapa de "tensión" y "relajación" a partir de los datos experimentales. A partir de cada tramo, el código obtiene el valor del volumen de activación correspondiente a cada salto y a cada relajación mediante las relaciones (38) y (41) para la deformación en la que se realizó dicho ensayo.

Por lo tanto, los valores obtenidos dentro de la zona de elongación uniforme fueron: V_r y C_{tiempo} en la etapa de relajación y V y m en la etapa de salto, con el fin de obtener información sobre el desplazamiento de las dislocaciones a lo largo de la elongación.

5. Medidas térmicas

5.1 Introducción

La modificación de la estructura de los materiales con el fin de endurecerlos y hacerlos más resistentes, puede contribuir paralelamente a un cambio de las propiedades en la conductividad térmica. Por lo que se hace necesario comprobar dicha propiedad mediante la realización de ensayos de conductividad térmica, verificando así, si los

distintos procesos pudieren comprometer su aplicación como componente del sistema de refrigeración en el divertor.

Por otra parte, la dilatación de los materiales sometidos a temperatura puede provocar fallos estructurales durante el funcionamiento si los distintos materiales manifiestan comportamientos de dilatación muy distintos. Luego, es conveniente conocer dicho comportamiento para tenerlo en cuenta a la hora de combinar los distintos materiales.

5.2 Ensayos de Conductividad Térmica

Los materiales producidos en este trabajo tienen como objeto formar parte de los componentes de evacuación de calor de los futuros reactores de fusión termonuclear, lo cual requiere que posean una alta conductividad térmica. En el caso de componentes críticos como el divertor, que recibirá cargas térmicas muy grandes durante tiempos cortos en las irrupciones del plasma, este es un parámetro crítico para evitar el daño de las superficies de blindaje expuestas al plasma. Sin embargo, cambiar la estructura interna de un material, ya sea mediante procesado, modificando su composición o añadiendo segundas fases, en general produce una degradación de la conductividad térmica del cobre. Se hace por tanto necesario el análisis de la conductividad de los materiales producidos en función de su composición y los tratamientos termo-mecánicos que han recibido, previa introducción conceptual.

La conductividad térmica (κ) indica la capacidad de un material para transmitir energía en forma de calor por conducción. Esta magnitud está relacionada con la difusividad térmica (α), la densidad (ρ) y el calor específico (c_p) [50] mediante la siguiente expresión:

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (44)$$

El valor de la difusividad térmica indica la velocidad de transferencia del calor desde un foco caliente a un foco frío y se relaciona con la temperatura y el tiempo mediante la ecuación del calor (análoga a la segunda ley de Fick):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \nabla^2 T \quad (45)$$

Por otra parte, el calor específico indica la cantidad de energía necesaria para incrementar la temperatura de una masa de un material en un grado:

$$c_p = \frac{Q}{m \cdot T} \quad (46)$$

siendo Q el calor aportado, m la masa de la muestra y T la temperatura de ensayo.

Por lo tanto, cada uno de los términos anteriores aporta información para permitir caracterizar el comportamiento térmico del material.

Procedimiento experimental

Para la determinación de estas magnitudes se utilizó el equipo LFA 457 (Laser Flash Analysis), producido por Netzsch y el Software de análisis Proteus [51]. El equipo, consta de un pequeño horno, donde se introduce la muestra con unas dimensiones $3 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$ y de un haz de laser pulsado que incide sobre una de las caras de la muestra. El equipo detecta en la cara opuesta una señal infrarroja en función del tiempo.

El dispositivo analiza la señal detectada mediante el Software Proteus obteniendo la difusividad térmica mediante la expresión

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (47)$$

donde (d) es el espesor de la muestra y ($t_{1/2}$) es el tiempo que la señal tarda en alcanzar la mitad de su altura a partir de la señal obtenida por el detector [50, 52]. En la Figura 2.17 se indica el montaje experimental.

Dado que la variación de la temperatura es inversamente proporcional al calor específico, existe una relación entre ambas tal que:

$$\Delta T \propto \frac{1}{m \cdot c_p} \quad (48)$$

Mediante la cual, el software comprara la señal obtenida en el ensayo con la obtenida de la muestra de calibración de propiedades conocidas, obteniéndose así el calor específico en función de la temperatura. Finalmente, aportando el valor de la densidad del material, el software obtiene la conductividad térmica mediante la relación (44).

El software utilizado permite, además, realizar correcciones en los valores obtenidos aplicando diferentes modelos [53], y en concreto, para materiales metálicos se recomiendan dos modelos que son los que se aplicaron: el modelo adiabático [54] y el modelo de Cowan [55].

El primero supone que no existen pérdidas laterales de calor y que todo el calor incidente en un lado de la muestra es transferido al otro lado. Por contra, el modelo de Cowan introduce correcciones al considerar pérdidas laterales de calor asociadas a que la muestra posee una sección cuadrada frente a la sección circular del haz, quedando parte de la sección sin iluminar.

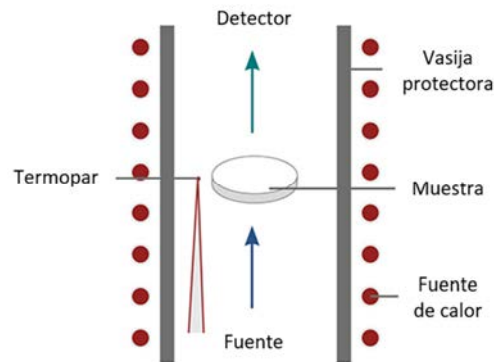


Figura 2.17 Situación de la muestra respecto de los componentes del LFA para la obtención de la conductividad térmica. [52].

5.2.1 Procedimiento

Las mediciones han sido realizadas sobre muestras de dimensiones $3 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$ previamente cubiertas de una finísima capa de grafito para evitar posibles reflexiones del haz incidente.

Una vez dispuesta la muestra en el interior del horno, se procedió a la eliminación del aire en el interior mediante varios procesos de purga alternando Ar y vacío, dejando finalmente la muestra en vacío antes de iniciar las medidas. Seguidamente, las muestras se sometieron a un proceso de calentamiento de 20 a 500 °C a una velocidad de 5 °C/min, realizándose medidas a cada temperatura prefijada, obteniendo un valor promedio para cada temperatura.

El error característico del sistema de medida para la conductividad térmica y el calor específico está señalado en los manuales que acompañan a los instrumentos y establecen como valores del error el dos y tres por ciento respectivamente.

5.3 Ensayos de Dilatación Térmica

Un parámetro muy importante en materiales que estarán sometidos a fuertes variaciones de temperatura es la dilatación. En el caso de componentes complejos formados por

distintos materiales, la diferencia entre los valores de sus coeficientes de dilatación puede dar lugar a accidentes estructurales. En el caso del divertor, cuya armadura expuesta al plasma en fusión es de W y está unida a los componentes de refrigeración de base Cu, la diferencia de coeficientes de dilatación supone un desafío tecnológico para el acoplo de los dos materiales. Es común observar un fallo estructural en las uniones W-Cu debido a las tensiones generadas por la gran diferencia del coeficiente de dilatación térmica entre ellos [56, 57].

Para obtener el coeficiente de dilatación térmica (*CET*) en función de la temperatura se ha utilizado un dilatómetro modelo Dil 402 E [58] fabricado por la empresa Netzsch. Este consiste en un pequeño horno que registra la variación de la longitud de la muestra en función de la temperatura. En los ensayos se utilizaron muestras de dimensiones 2x2x10 mm³, cuyas caras deben ser totalmente plano-paralelas dada la sensibilidad del instrumento. La velocidad de calentamiento aplicado fue de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Como resultado se obtiene la variación de longitud frente a la temperatura, cuya pendiente corresponde al coeficiente de expansión térmica (*CET*) del material.

Lo más común en metales es observar un comportamiento lineal de la longitud frente a la temperatura, siendo el *CET* la pendiente:

$$\frac{\Delta L}{L} = CET \cdot T \quad (49)$$

Caracterizando *CET* el comportamiento de dilatación del material asociado a la temperatura.

6. Espectroscopía de aniquilación de positrones

6.1 Introducción

Las técnicas anteriores permiten caracterizar la microestructura hasta casi la escala atómica, pero no permiten el estudio de defectos puntuales, especialmente vacantes, y cómo evolucionan estos defectos frente a distintos tratamientos termo-mecánicos. La dinámica de las vacantes es de importancia crítica en materiales de aplicación nuclear, ya que al encontrarse en un entorno de radiación con partículas altamente energéticas se generan gran cantidad de defectos puntuales. Estos defectos evolucionan dando lugar a la formación de defectos más complejos como pares vacantes-intersticial, nanocavidades, cavidades, burbujas, etc., que tienen un gran impacto en la degradación

de las propiedades de los materiales. Un grave problema que presentan muchos materiales por esta evolución de los defectos creados por irradiación, es la aparición del hinchamiento o *swelling* [59, 60], que produce una variación de las dimensiones del material. De este fenómeno tenemos conocimiento gracias a la experiencia en los actuales reactores de fisión nuclear [61, 62]. En la actualidad hay un proyecto, IFMIF [63], cuyo objetivo es adquirir un mayor conocimiento sobre la evolución de los materiales ante el daño recibido por irradiación.

Una forma de mitigar el efecto de la radiación es produciendo materiales con una gran cantidad de intercaras, fronteras de grano o fronteras entre la matriz y segundas fases, que actúen como trampas para los defectos. Una posibilidad sería reducir el tamaño de grano a escala nanométrica, pero en general los materiales metálicos con granos nanométricos presentan una gran disminución de su temperatura de cristalización, lo que impide el uso de esta estrategia cuando el objetivo es conseguir aumentar la temperatura de aplicación de los materiales actuales. El segundo procedimiento es introducir una fina dispersión de partículas que presenten gran estabilidad térmica, como ya se ha hecho con los aceros ODS [64, 65]. Un compromiso entre ambas estrategias es el seguido en este trabajo, introduciendo una dispersión fina de partículas que además de actuar de trampas para los defectos, puedan estabilizar las fronteras de grano, aumentando la temperatura de recristalización.

La técnica más específica, y con una extraordinaria sensibilidad a la presencia de defectos puntuales tipo vacante, es la espectroscopía de aniquilación de positrones [66, 67]. Por ello, esta técnica ha sido aplicada al estudio de nuestros materiales.

Existen multitud de técnicas conocidas como espectroscopia de aniquilación de positrones que hacen uso de distintas fuentes de positrones [68, 69, 70, 71, 72]. Lo más común es utilizar una fuente radiactiva de cloruro sódico con un isótopo inestable del sodio. El ^{22}Na tiene decaimiento β^+ , produciendo la emisión de un positrón, un neutrino electrónico y un fotón gamma de 1.274 MeV:



El positrón es emitido con una gran energía cinética y gracias a ello penetra profundamente en el material antes de termalizarse con el medio, interactuando con su entorno antes de aniquilarse con los electrones circundantes.

En concreto para este trabajo se han aplicado las técnicas de espectroscopía de positrones de Espectroscopía Doppler en Coincidencia y Espectroscopía de Vidas Medias.

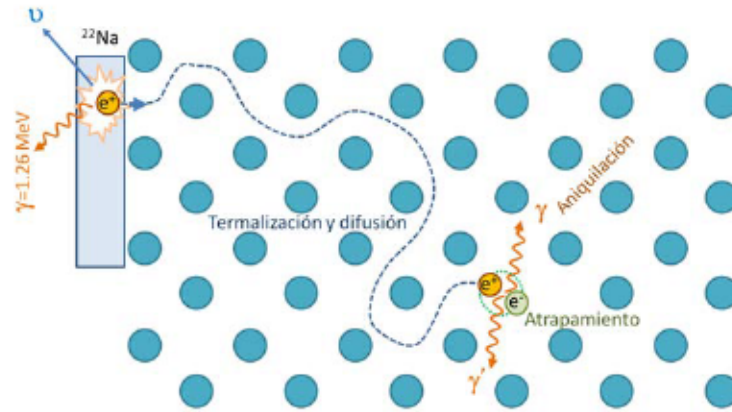


Figura 2.18 Representación de la interacción $e^- - e^+$. El positrón emitido con gran energía cinética penetra en el material y termaliza. Al difundirse puede ser atrapado tanto por un defecto, como por una vacante. Finalmente, se produce la aniquilación con la emisión de dos fotones gamma de 511 KeV.

6.2 Espectroscopia Doppler en Coincidencia de aniquilación de positrones

La técnica se basa en la detección de los fotones gamma de aniquilación de 511 keV del par $e^- - e^+$ en el material (ver Figura 2.18). Al encontrarse el positrón termalizado, se considera que no posee energía cinética neta, lo cual es exacto si se encuentra en el material en estado deslocalizado formando una onda tipo Bloch. Por otro lado, los electrones de orbitales atómicos tienen una energía cinética que depende de orbital ocupado, y en última instancia del elemento químico del átomo al que pertenecen, mientras que los electrones de conducción se pueden considerar con momento lineal medio nulo. Por ello, al aniquilarse el par $e^- - e^+$ la energía total no será la correspondiente a la suma de la conversión masa/energía del par $e^- - e^+$ (511 KeV cada uno) y no se emitirán con momentos colineales. Habrá una pequeña desviación debido a la energía cinética/momento lineal del electrón de aniquilación, ($\Delta E_{Doppler}$)

$$\gamma = m_e c^2 + \Delta E_{Doppler} \quad (51)$$

$$\gamma' = m_e c^2 - \Delta E_{Doppler} \quad (52)$$

siendo c la velocidad de la luz y m_e la masa del electrón.

De igual forma, el momento total del par $e^- - e^+$ no es por tanto cero, lo cual implica que en la aniquilación a dos fotones, estos no son emitidos de forma colineal, sino que habrá una pequeña desviación entre ellos θ ,

$$\theta = \frac{P}{m_e c} \quad (53)$$

siendo P el momento del electrón. Desviación proporcional a la energía cinética del electrón.

$$\Delta E_{Doppler} = \frac{P \cdot c}{2} \quad (54)$$

La espectroscopía Doppler en Coincidencia permite la detección de ambos fotones, obteniéndose con precisión su energía y permitiendo conocer el valor de $\Delta E_{Doppler}$. Un esquema del sistema se muestra en la Figura 2.19. Este sistema es capaz de discriminar las aniquilaciones que no se producen en coincidencia, y por tanto no proceden de la aniquilación del mismo par $e^- - e^+$.

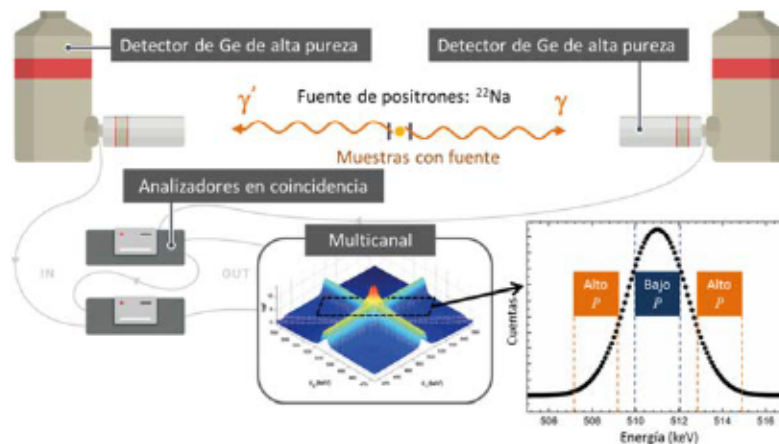


Figura 2.19 Representación simplificada del sistema de un espectrómetro Doppler en coincidencia para aniquilación de positrones. Se muestra un espectro Doppler en coincidencia. Para disminuir el ruido, se integra la señal (región marcada con un rectángulo) [68]. Las aniquilaciones con electrones de conducción tienen energías próximas a 511 keV, mientras que con electrones en orbitales atómicos tienen mayor energía.

De esta manera, el positrón que interaccione con un electrón de un átomo del entorno de la vacante podrá proceder de un electrón de la capa más externa (de valencia) o bien de otro nivel más interno. Como los electrones internos son los de mayor momento cinético contribuyen a la parte del espectro de aniquilación de alta energía, mientras que los electrones de conducción producirán aniquilaciones con valores en torno a 511 KeV (ver Figura 2.19). Dado que la configuración electrónica es característica de los distintos elementos químicos, esta técnica permite conocer el entorno químico donde se ha aniquilado el positrón. En el caso de formación pares vacantes-intersticiales o regiones

del material con gran afinidad por las vacantes, podemos identificar los elementos químicos a los que se asocian las vacantes.

Si en el material se forman nanocavidades, el positrón suele localizarse en dichas regiones y forma un estado ligado con un electrón de su entorno conocido. Este estado ligado se conoce como positronio, equivalente a un átomo de hidrógeno donde el protón es sustituido por un electrón. El positronio posee dos estados posibles: uno de corta vida, para-positronio (espines distintos) y otro estable orto-positronio (espines iguales). La aniquilación del positronio da lugar a un corrimiento Doppler despreciable, sin embargo, en su estado cuasiestable el tiempo de aniquilación es anormalmente largo, ya que la aniquilación a dos fotones debe realizarse por medio de un segundo electrón del entorno. Esto permite identificar la presencia de dichas nanocavidades, y mediante el análisis de los espectros, obtener su tamaño e incluso distribución de frecuencias en volumen.

El cobre y el itrio pertenecen a los elementos de los grupos XI y III, respectivamente, siendo previsible un comportamiento químico diferente entre ambos, lo que hace que esta técnica tenga sensibilidad suficiente para detectar si el entorno químico donde se aniquilan los positrones corresponde a uno de los dos elementos. Como referencia, los resultados se compararán con los obtenidos experimentalmente en un par de muestras de cobre de alta pureza libre de defectos.

6.3 Ensayos de detección de vida media

La vida media del estado ligado electrón-positrón es característica del tipo de defecto donde se produce la aniquilación, permitiendo identificar en muchos casos los defectos presentes en el material y la fracción de los mismos. La técnica es especialmente sensible a defectos de tipo vacante, permitiendo discernir entre mono-vacantes, di-vacantes, asociaciones de vacantes y pares intersticial-vacante.

Para obtener la vida media del positrón en un material, el espectrómetro mide el tiempo transcurrido desde la desintegración del ^{22}Na , detectando la emisión del fotón gamma de 1.27 MeV, hasta la emisión de los fotones de la aniquilación, caracterizados por una energía de 511 KeV. La actividad de la fuente debe ser pequeña para garantizar que, en promedio, solo se produce una aniquilación en el material. El analizador multicanal recoge el número de aniquilaciones en función de su vida media, de cuyo análisis se obtienen las vidas medias de los distintos estados del positrón en el material. El estado de vida más corta corresponde en general al del positrón aniquilándose en la red libre de

defectos, en un estado deslocalizado tipo Bloch. El resto de vidas se puede asociar a la presencia de distintos tipos de defectos. La intensidad de cada componente de aniquilación es proporcional a la concentración de dichos defectos.

El montaje experimental para la realización de las medidas consiste en dos muestras de superficies plano-paralelas que contienen una pequeña fuente de positrones encapsulada en kapto, formando una estructura tipo *sándwich*. Las muestras se colocan entre dos detectores acoplados a fotomultiplicadores, de los cuales, un detector es sensible a la energía de 511 keV y otro a 1.27 MeV. Con un sistema electrónico de amplificación, discriminación y coincidencia de alta velocidad, se recogen los eventos de aniquilación en el multicanal en función del tiempo.

6.3.1 Procedimiento

Para los ensayos, se tomaron mediciones durante 24 horas para cada muestra, tomando espectros continuamente de corta duración y posteriormente eliminando los espectros que mostrasen alguna anomalía causada por la estabilidad de la electrónica de alta velocidad que requiere esta técnica.

Por último, se estudió la evolución y estabilidad de los defectos en los materiales sometidos a distintos procesos, obteniéndose medidas en muestras sometidas a diferentes tratamientos isócronos desde RT hasta 900 °C.

7. Referencias

- [1] S. S. I. B. Naboychenko y M. D. Neikov, «Production of Copper and Copper Alloy Powders,» de *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2009, pp. 331-368.
- [2] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Progress in Materials Science*, vol. 46, p. 1–184, 2001.
- [3] M. H. Bocanegra-Bernal, «Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics,» *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 6399–6420, 2004.
- [4] R. Valiev y T. Langdon, «Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement,» *Progress in Materials Science*, vol. 51, p. 881–981, 2006.
- [5] K. O. Sanusi, A. S. Afolabi y E. Muzenda, «Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-fine Grained Copper Processed by Equal Channel Angular Pressing Technique,» *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*, vol. 2, 2014.
- [6] V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe y R. Z. Valiev, «Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti,» *Materials Science and Engineering*, vol. A299, p. 59–67, 2001.
- [7] J. García-Infanta, A. Zhilyaev, C. Cepeda-Jiménez, O. Ruano y F. Carreno, «Effect of the deformation path on the ductility of a hypoeutectic Al–Si casting alloy subjected to equal-channel angular pressing angular pressing,» *Scripta Materialia*, vol. 58, p. 138–141, 2008.
- [8] Z. Mao, G. R.C., L. F., Y. Liu, L. X.Z. y W. J.T., «Effect of equal channel angular pressing on the thermal-annealing-induced microstructure and texture evolution of cold-rolled copper,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 674, p. 186–192, 2016.
- [9] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning y R. Hellmig, «Thermal stability of ECAP processed pure copper,» *Materials Science and Engineering: A*, Vols. %1 de %2460–461,, p. 204–213, 2007.
- [10] Segal y V. M., «Materials processing by simple shear,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 197, nº 2, pp. 157-164, 1995.
- [11] Y. Wang y E. Ma, «Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal,» *Acta Materialia*, vol. 52, nº 6, p. 1699–1709, 2004.
- [12] L. Kommel, I. Hussainova y O. Volobueva, «Microstructure and properties development of copper during severe plastic deformation,» *Materials & Design*, vol. 28, nº 7, p. 2121–2128, 2007.

- [13] Y. L. Wang, R. Lapovok, J. T. Wang y Y. S. Q. Y. Estrin, «Thermal behavior of copper processed by ECAP with and without back pressure,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 628, p. 21–29, 2015.
- [14] S. Venkatakrishnan, S. Shruthi, S. Raghuraman y R. Venkatraman, «Experimental Findings on the Influence of Back Pressure on Equal Channel Angular Pressing of Copper Processed Through Powder Metallurgy Route,» *International Journal of Innovative Research in Science*, vol. 5, nº 3, pp. 3568-3574, 2016.
- [15] ASM Handbook Committee., «Volume 09 - Metallography And Microstruct,» de *ASM Metals Handbook*, ASM International, 1985, pp. 13-101.
- [16] ASM Handbook Committee, «Volume 09 - Metallography And Microstructure,» de *ASM Metals Handbook*, ASM International, 1985, pp. 823-865.
- [17] R. M. Jones, «Particle size analysis by laser diffraction: ISO 13320, standard operating procedures, and Mie theory,» *American Laboratory*, pp. 44-47, 2003.
- [18] Malvern Company, 2016. [En línea]. Available: <http://www.malvern.com/es/products/technology/laser-diffraction/>.
- [19] A. D. Fortes y e. al, «Crystal Structure of Ammonia Monohydrate Phase II,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 13508-13515, 2009.
- [20] «Universität Wien,» [En línea]. Available: <https://homepage.univie.ac.at>.
- [21] J. Epp, «X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization,» de *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 81-124.
- [22] «FullProf Suit,» [En línea]. Available: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [23] Demchyna, «Y - Cu - P system,» *Journal of Alloys Compounds*, vol. 345, pp. 170-174, 2002.
- [24] C. F., «High-Spin Cobalt(II) Ions in Square Planar Coordination: Structures and Magnetism of the Oxysulfides $\text{Sr}_2\text{CoO}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$ and $\text{Ba}_2\text{CoO}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$ and Their Solid Solution,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 2691-2705, 2011.
- [25] M. C. Neuburger, «Præzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuprooxyd Cu_2O ,» *Zeitschrift fuer Physik*, vol. 67, pp. 845-850., 1930.
- [26] M. O'Keeffe y J. Bovin, «The crystal Structure of paramelaconite, Cu_4O_3 ,» *American Mineralogist*, vol. 63, nº 180-185, 1978.
- [27] J. L. Garcia-Munoz y J. Rodriguez-Carvajal, «Structural characterization of $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

- (R=Yb,Tm,Er,Y and Ho) oxides by neutron diffraction,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 115, pp. 324-331, 1995.
- [28] H. ishibashi, «Electron density distribution and chemical bonding of Ln_2O_3 (Ln=Y,Tm,Yb) fom powder X-Ray diffraction data by the maximum-Entropy Method,» *Journar of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, pp. 809-814, 1994.
- [29] H. Kadomatsu, «Structural Phase Transitions in $\text{YCu}_{1-x}\text{M}_x$ (M=Ni,Ag,Ga),» *Journal of the less-common metals*, vol. 141, pp. 29-36, 1988.
- [30] P. Kejriwal y E. Ryba, «The crystal structure of Y Cu_2 ,» *Acta Crystallographica*, vol. 16, p. 853, 1963.
- [31] M. Mezbahul-Islam y M. Medraj, «Experimental study of the Cu–Ni–Y system at 700°C using diffusion couples and key alloys,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 561, p. 161–173, 2013.
- [32] K. H. Buschow y A. V. D. Goot, «Composition and Crystal Structure of Hexagonal Cu-rich Rare Earth-Copper Compounds,» *acta crystallographica*, vol. B27, p. 1085, 1971.
- [33] L. B. McCusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. LoueÈrd y P. Scardie, «Rietveld refinement guidelines,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, pp. 36-50, 1999.
- [34] A. H. Committee, «Volume 09 - Metallography And Microstructure,» de *ASM Metals Handbook*, ASM International, 1985, pp. 120-130.
- [35] A. H. Committee, «Volumen 9 - Metallography and Microstructures,» de *ASM Handbook*, ASM International, 1985, pp. 131-148.
- [36] A. H. Committee, «Volumen 9 - Metallography and Microstructures,» ASM International, 1985, pp. 149-186.
- [37] S. Lefebvre, B. Devindre y T. Hoc, «Simulation of the Hall–Petch effect in ultra-fine grained copper,» *Materials Science and Engineering*, vol. 400–401, n° 25, p. 150–153, 2005.
- [38] S. S. Quek, «The inverse hall–petch relation in nanocrystallinemetals: A discrete dislocation dynamics analysis,» *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 88, p. 252–266, 2016.
- [39] A. H. Comitee, «Volumen 9 - Metallography and Microstructures,» de *ASM Handbook*, ASM International, 1985, pp. 187-220.
- [40] X. YH y P. HC, «An improved stereologic method for three-dimensional estimation of particle size distribution from observations in two dimensions and its application.,» *Computer*

Methods and Programs in Biomedicine, vol. 72, pp. 1-20, 2003.

- [41] «Leco Metal Analysis,» [En línea]. Available: <http://www.msitesting.com/leco-metal-analysis.html>.
- [42] L. Corporation, «Inorganic Application Note. Oxygen and Nitrogen in Nitride Material,» 2003.
- [43] L. Corporation, «Carbon and Sulfur Determination,» 2003.
- [44] I. H. Committee, «Volumen 8 - Mechanical Testing and Evaluation,» de *ASM Metal Handbook*, ASM International, 2000, pp. 469-494.
- [45] J. R. Davis, «Tensile Testing,» 2004.
- [46] A. I. H. Committee, «Volumen 8 - Mechanical Testing and Evaluation,» de *ASM Metals HandBook*, 2000, pp. 20-40.
- [47] G. Kalinin y R. Matera, «Comparative analysis of copper alloys for the heat sink of plasma facing components in ITER,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 258–263, p. 345–350, 1998.
- [48] D. Caillardcap, «Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity,» de *Pergamon Materials Series*, 2003.
- [49] D. Caillardcap, «Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity,» de *Pergamon Materials Series*, 2003, pp. 13-53.
- [50] «Netzsch Website,» Thermal Diffusivity – Thermal Conductivity, [En línea]. Available: https://pec.engr.wisc.edu/Assets/Machines/LFA/LFA447_Brochure.pdf.
- [51] «Principle of the LFA Method,» Netzsch Website, [En línea]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/landing-pages/principle-of-the-lfa-method/>.
- [52] «Netzsch Website,» [En línea]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/landing-pages/definition-thermal-conductivity/>.
- [53] C. S. C. Pinto, H. Massard, P. Couto, H. R. B. Orlande y R. M., «Measurement of Thermophysical Properties of Ceramics by the Flash Method,» *Brazilian Archives of Biology and Technology*, vol. 48, pp. 31-39, 2006.
- [54] W. J. Parker, W. J. Jenkins y C. P. a. A. Butler, «Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity,» *Journal of Applied Physics*, vol. 9, nº 32, pp. 1679-1684, 1961.
- [55] C. R. D., «Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures,» *Journal of Applied Physics*, vol. 34, nº 7, pp. 1909-1913, 1963.

- [56] J.-H. You, «Copper matrix composites as heat sink materials for water-cooled divertor target,» 2015.
- [57] C. Edtmaier, R. Hula, G. Pintsuk y P. Guarnone, «Preparation of functionally graded W/Cu interlayers and brazing to CuCrZr and CFC for actively cooled flat tile divertor mock-ups,» *Advanced materials*, vol. 59, pp. 185-191, 2009.
- [58] «Netzsch Website - DIL 402 E/7 & E/8,» [En línea]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/dilatometer/dil-402-e/>.
- [59] B. Tyburska-Püschel, Y. Zhai, L. He, C. Liu, A. Boule, P. Voyles, I. Szlufarska y K. Sridharan, «Size distribution of black spot defects and their contribution to swelling in irradiated SiC,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 476, p. 132–139, 2016.
- [60] A. Bhattacharya, E. Meslin, J. Henry, A. Barbu, S. Poissonnet y B. Décamps, «Effect of chromium on void swelling in ion irradiated high purity Fe–Cr alloys,» *Acta Materialia*, vol. 108, p. 241–251, 2016.
- [61] J.-L. Séran y M. L. Flem, *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors - Irradiation-resistant austenitic steels as core materials for Generation IV nuclear reactors*, Woodhead Publishing, 2017, p. 285–328.
- [62] T. Ahn y V. Rondinella, «Effects of Radiation-Induced Swelling of Spent Nuclear Fuel Matrix,» 2011.
- [63] G. Bongiovì, P. Arena, P. D. M. D. Bernardi, G. Micciché, M. Frisoni y M. Richiusa, «Thermo-mechanical analysis of irradiation swelling and design optimization of the IFMIF target assembly with bayonet backplate,» *Fusion Engineering and Design*, p. In Press, 2017.
- [64] I. Neklyudov, «Changes of structure and properties of yttrium doped copper at deformation, annealing and irradiation,» *Journal of Nuclear Materials*, Vols. %1 de %2258-263, pp. 1040-1044, 1998.
- [65] Y. Ou y W. Lai, «Vacancy formation and clustering behavior in Y₂O₃ by first principles,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 269, p. 1720–1723, 2011.
- [66] V. I. Grafutin y E. P. Prokopenko, «Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies,» *Physics - Uspekhi*, vol. 45, n° 1, p. 59 – 74, 2002.
- [67] I. Procházka, «Positron Annihilation Spectroscopy,» *Materials Structure*, vol. 8, n° 2, pp. 55-60, 2001.
- [68] «Técnica de espectroscopia de aniquilación de positrones,» Web Complutense, [En línea]. Available: http://nuclear.fis.ucm.es/research/thesis/presentacion_elena_herranz.pdf.

- [69] «Técnica de espectroscopia de aniquilación de positrones.,» Web Complutense, [En línea].
Available:
http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo/labo/archivos/guiones_virtual/Doppler/Index/index.htm#3.
- [70] F. Selima, D. Wellsa, J. Harmona, J. Kwofiea, G. Eriksonb y T. Roney, «New positron annihilation spectroscopy techniques for thick materials,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 68, nº 3-4, p. 427–430, 2003.
- [71] K. Ito, Y. Kobayashi, K. Hirata, H. Togashi, R. Suzuki y T. Ohdaira, «Mesoporous low-k hydrogen-silsesquioxane films characterized by positron annihilation and other techniques,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 68, nº 3-4, p. 435–437, 2003.
- [72] Y. Wua, R. Zhang, H. Chen, Y. Lia, J. Zhang, D.-M. Zhu y Y. Jean, «Corrosion of iron and stainless steels studied using slow positron beam technique,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 68, nº 3-4, p. 599–603, 2003.

Capítulo 3

Producción de aleaciones Cu-Y DS

Capítulo 3. Producción de aleaciones Cu-Y DS	67
1. Introducción	68
2. Ruta Cu + 1Y en N ₂ líquido	68
3. Ruta Cu + 1Y en Ar	73
4. Ruta Cu + 0.8Y	78
5. Resumen de las rutas producción	86
6. Conclusiones.....	87
Referencias	89

1. Introducción

A continuación, se describen las rutas de producción de los materiales Cu-Y objetivo de este trabajo. Se detalla la evolución de los polvos procesados a partir de tres rutas pulvimetalúrgicas y sus respectivos procesos de consolidación y procesamiento.

Es importante destacar que todas las etapas de manipulación de los materiales en estado pulverulento fueron realizadas en atmósfera inerte de Ar, usando una cámara de guantes a sobrepresión y manteniendo cada uno de los polvos en contenedores estancos.

Por otra parte, la caracterización microestructural y análisis de las propiedades de los materiales obtenidos a través de estas rutas se detallarán en capítulos posteriores.

2. Ruta Cu + 1Y en N₂ líquido

2.1 Metalurgia del polvo

La pureza de los polvos iniciales fue del 99.995 % para el cobre y 99.98 % para el itrio, con tamaños de partícula inferiores a 120 y 420 μm respectivamente. La proporción de polvo fue 99 % de Cu y 1 % de Y en peso. La molienda de Cu es complicada debido a que a temperatura ambiente se produce la soldadura en frío de las partículas de polvo, dando lugar a la formación de grandes agregados de Cu. La realización de la molienda a temperaturas de nitrógeno líquido permitió moler el Cu con éxito, inhibiendo la soldadura en frío.

La mezcla se realizó en la misma vasija donde se llevó a cabo la molienda, con el fin de evitar la oxidación o contaminación del polvo durante el trasvase. El molino utilizado fue un molino attritor vertical, con una proporción polvo-bolas de 1:9; las bolas empleadas son de acero al cromo de 5 mm de radio. La vasija de molienda se encontraba llena de nitrógeno líquido, con el fin de reducir la ductilidad del polvo de cobre y proteger el polvo frente a la oxidación. El trasvase del polvo inicial al molino de molienda se realizó en un contenedor estanco en atmósfera de Ar, que permite verter el polvo en la vasija de molienda una vez se ha llenado de nitrógeno líquido.

El proceso de mezclado se realizó durante 20 minutos a bajas revoluciones y seguidamente, se inició el proceso de molido. Durante una hora se aplicó una velocidad de 320 rpm sin intervalos de parada, ya que al producirse la molienda en nitrógeno líquido no se produce un calentamiento apreciable del polvo. Una vez finalizada la molienda, se vertió el material a una vasija acoplada en la parte inferior

del molino, en la que se habían realizado cuatro purgas con Ar y finalmente el vacío. Se extrajeron varias muestras para analizar el estado del polvo antes de ser consolidado.

El polvo extraído se caracterizó para analizar los cambios de morfología, tamaño, composición de las partículas y posibles contaminaciones con elementos ligeros durante el procesado.

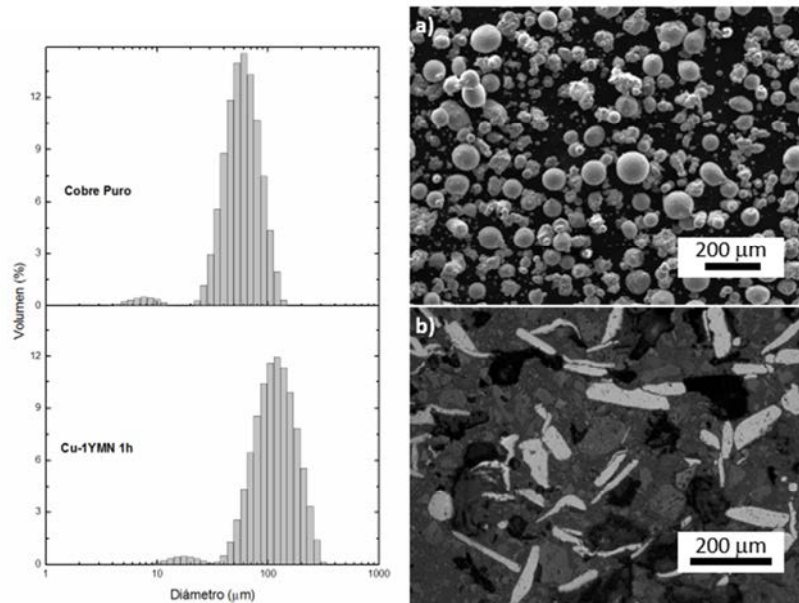


Figura 3.1 Evolución del diámetro de las partículas de polvo durante la molienda (Gráfico). Micrografías SEM del polvo: (a) Polvo inicial (b) Polvo molido Cu-(contraste gris claro).

La Figura 3.1 muestra la evolución del tamaño de las partículas de polvo durante la molienda. Dado que tras la molienda se obtuvo un polvo con forma de escamas en lugar de un polvo esférico, la técnica aplicada da un tamaño equivocado de las partículas de polvo, ya que asume que las partículas de polvo son esféricas. En la Figura 3.1 se muestra micrografías del polvo antes y después del proceso de molienda. Se observa que, tras la molienda, las partículas esféricas iniciales de cobre están fuertemente deformadas y fragmentadas, adquiriendo una morfología tipo escama. Sin embargo, no se observaron partículas de itrio tras la molienda, indicando que se ha producido la dispersión y aleado del itrio inicial en el Cu. Prueba de ello se presenta la Figura 3.2, donde se muestra una micrografía del polvo de Cu tras el molido con electrones retrodispersados (SEM-BSE). En el interior de las partículas de polvo de Cu se observa la presencia de itrio.

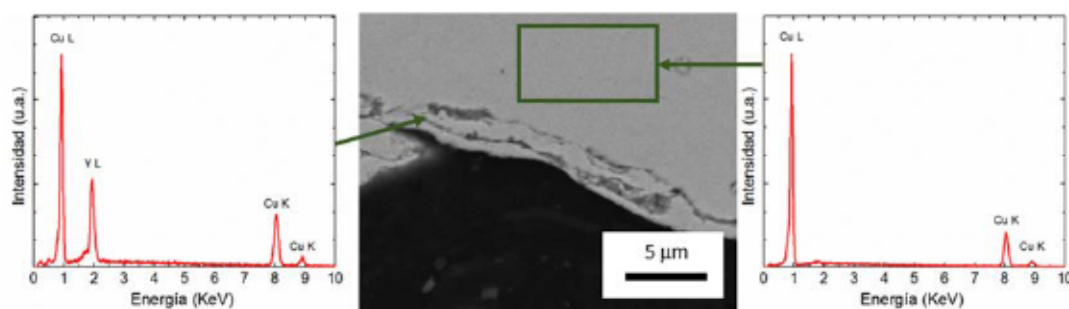


Figura 3.2 Micrografía BSE-SEM de una partícula de polvo (Cu-gris claro, Y-gris oscuro, resina de embutido-negro). Los espectros EDS muestran claramente la presencia de Y.

Dado que el itrio tiene una gran afinidad por el oxígeno, muy superior a la del Cu, cabe esperar que el oxígeno presente como impureza en el polvo de Cu se combine con el itrio para formar óxidos Y-O, en particular Y_2O_3 , itria, pues este es el óxido más estable de itrio.

El polvo final presentaba una cantidad de oxígeno de 0.074 ± 0.003 % en peso. A pesar de ser muy superior al valor inicial 0.047 ± 0.003 %, sigue inferior al que correspondería si todo el itrio se hubiese transformado en itria. En torno al 5.9 ± 1.2 % de Itrio disponible en la muestra.

Por otra parte, la Figura 3.3 muestra los difractogramas de Rayos-X de polvo mezclado y molido. En ellos se observan los picos de difracción característicos del cobre y el pico más intenso de la itria. Sin embargo, la aparición de este pico de difracción asociado a la presencia de itria en ambos polvos puede no ser significativa, ya que las medidas se realizaron con el polvo expuesto a aire y el itrio presenta mucha afinidad a combinarse con el oxígeno. En el caso del polvo mezclado, las partículas de polvo de itrio se oxidan sin duda superficialmente. Para mayor seguridad se evaluará la cantidad de oxígeno del material una vez consolidado.

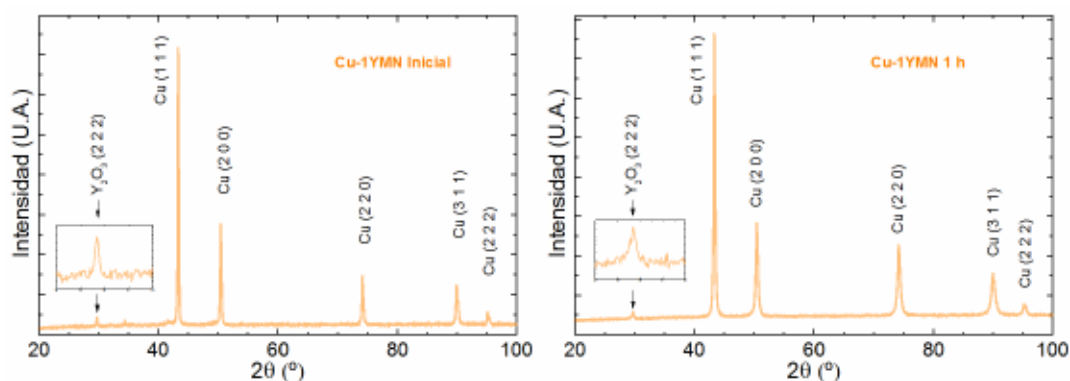


Figura 3.3 Difractogramas obtenidos a partir del polvo inicial de cobre y el cobre molido.

La molienda mecánica, además de conseguir la dispersión y el aleado mecánico de itrio en la matriz de cobre, produce una fuerte deformación plástica, que da lugar al

endurecimiento del material. Las partículas de polvo finales poseen forma de escama, lo cual, puede producir una orientación preferencial en las partículas de polvo que puede afectar a las propiedades del material consolidado, dando lugar a anisotropías. Por tanto, para estudiar la posible presencia de textura cristalográfica, se identificaron y compararon las intensidades asociadas a los distintos planos cristalográficos en los difractogramas, cuantificando las intensidades relativas asociadas a cada pico de difracción con el fin de detectar alguna orientación preferencial.

Para cada espectro de difracción se ha sumado la intensidad integrada de todos los picos del cobre; la intensidad relativa asociada a un pico determinado es el cociente de la intensidad total de todos los picos con la intensidad observada del pico. La Tabla 3.1 recoge la intensidad relativa calculada para el caso teórico de una orientación completamente aleatoria, para el polvo inicial de Cu sin moler y para el polvo molido. En ella, para el caso de polvo molido, se observa un descenso en la intensidad relativa de los planos (1 1 1) y (2 0 0) y un aumento en la de los planos (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2). Estos resultados indican que tras el proceso de molido hay una pequeña orientación preferencial.

	Cu (1 1 1)	Cu (2 0 0)	Cu (2 2 0)	Cu (3 1 1)	Cu (2 2 2)
Cu Teórico	51.1 ± 0.2	24.2 ± 0.2	12.9 ± 0.2	9.7 ± 0.2	2.1 ± 0.2
Cu puro	51.6 ± 0.2	26.3 ± 0.2	10.7 ± 0.2	9.0 ± 0.2	2.4 ± 0.2
Cu-1YMN	43.0 ± 0.2	19.9 ± 0.2	19.8 ± 0.2	14.3 ± 0.2	3.0 ± 0.2

Tabla 3.1 Intensidad relativa de los picos asociados a cada plano cristalográfico de cobre puro.

De los mismos espectros de difracción se realizó un ajuste utilizando el Modelo de Rietveld para obtener el parámetro de red, el tamaño de los dominios cristalinos y la deformación de la red cristalina. La Tabla 3.2 recoge los resultados obtenidos mostrando una drástica reducción del tamaño de los dominios cristalinos de 202.17 nm a 24.79 nm, y una importante deformación de la matriz del 7.8 %% tras la molienda.

	Parámetro de red (nm)	Tamaño Cristal (nm)	Deformación máxima (%%)
Cobre Puro	36.148 ± 0.001	202.17 ± 0.05	0.3132 ± 0.0001
Cu-1YMN 1h	36.146 ± 0.001	24.79 ± 0.01	7.839 ± 0.001

Tabla 3.2 Parámetros obtenidos mediante el Modelo de Rietveld sobre los difractogramas.

2.2 Consolidación

Una vez finalizado el proceso de molido, el material fue extraído y encapsulado en atmósfera de argón para ser sometido a un proceso de desgasificación durante 24 horas a una temperatura de 300 °C, conectado a una bomba de vacío; previamente, se realizaron cinco purgas con Ar de alta pureza. Este proceso permite la eliminación y desorción de los gases que pudieran encontrarse en la superficie de las partículas o de la cápsula. Cabe destacar que, a dicha temperatura, se producen fenómenos de recristalización en el Cu [1], por lo que este fenómeno deberá tenerse en cuenta durante el análisis de su microestructura.

Tras la desgasificación, la cápsula fue sellada herméticamente mediante deformación plástica severa y soldadura, tras lo cual, se introdujo en el horno de consolidación HIP. La Figura 3.4 muestra el ciclo de HIP en función de la temperatura, indicando las presiones alcanzadas y su duración. La velocidad de la rampa de temperatura en subida fue de 5 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de sinterizado de 810 °C y una presión de 172 MPa. Estas condiciones se mantuvieron durante 2 h; a continuación, se efectuó el proceso de enfriamiento durante 15 min desde la temperatura de sinterizado a 810 °C hasta temperatura ambiente.

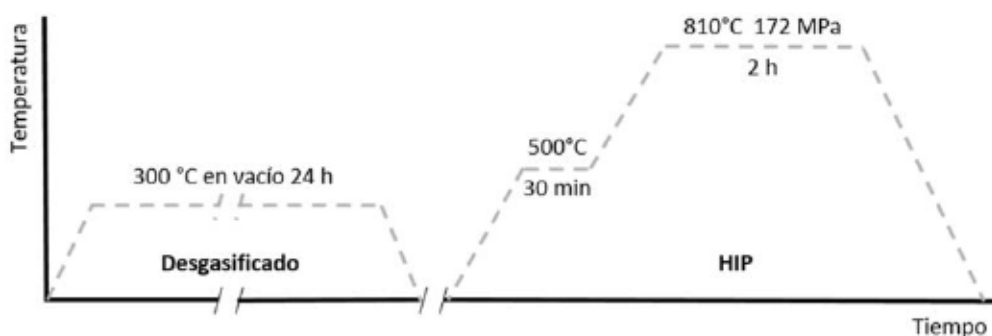


Figura 3.4 Descripción gráfica del proceso de desgasificación y HIP.

Una vez consolidado el material, se midió la densidad obteniéndose un valor de $8.80 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$, que corresponde a una compactación del $99.2 \pm 0.5 \%$ respecto de la teórica (suponiendo que solo hay Cu e Y). El contenido de Oxígeno tras el HIP fue del $0.016 \pm 0.003 \%$ wt y no se detectó carbono procedente de una posible contaminación (contenidos inferiores a 1 ppm).

A este material se le asignó la abreviatura Cu-1YMN, con el que nos referiremos en este trabajo para facilitar la comparación de sus propiedades con las de los otros materiales analizados.

3. Ruta Cu + 1Y en Ar

3.1 Metalurgia del polvo

Para la producción del material se partió de polvo con purezas del 99.99% para el Cu y del 99.9 % para el Y. Según el fabricante (Alfa-Aesar), el tamaño inicial de las partículas era inferior a 105 μm para el Cu y 400 μm para el Y, siendo el contenido de oxígeno inferior a 500 ppm para el Cu. La mezcla del polvo se realizó con una proporción de 99 % y 1 % en peso de Cu e Y respectivamente, en una mezcladora Turbular T2F durante 4 h en atmósfera de argón. A continuación, se realizó la molienda en un molino planetario de alta energía y en atmósfera de argón de alta pureza. La relación polvo:bolas fue de 1:7, siendo las bolas de acero al cromo y de 5 mm de radio. La velocidad de molienda fue de 100 rpm, y se aplicaron intervalos de molienda-parada de 120 y 180 segundos, respectivamente, hasta completar 22 horas netas de molienda.

Durante la molienda se extrajeron muestras de polvo periódicamente para estudiar su evolución. En la Figura 3.5 se muestra la distribución de diámetro aparente de partícula en función del tiempo de molido y el cambio de morfología de las partículas de polvo. Inicialmente el polvo es esférico, pero a medida que avanza la molienda éste se conforma en escamas debido a los continuos impactos.

Esto hace que se observe un aumento aparente del tamaño de partícula, ya que la técnica de medida del tamaño de partícula asume un polvo de geometría esférica. Sin embargo, se observa que, a tiempos superiores a 18 h de molienda, el tamaño de las escamas crece por efecto de la soldadura en frío, obteniéndose escamas de hasta 3 mm de diámetro, fuera del rango de detección, aunque observable al microscopio óptico (Figura 3.5b).

Debido a que la molienda se realizó a temperatura ambiente se produce la soldadura en frío de las escamas fragmentadas; este fenómeno se observa claramente para tiempos mayores a 18 horas netas de molido.

El proceso repetitivo de ruptura-soldadura da lugar a una microestructura característica de las partículas del polvo molido en láminas, tal y como se muestra en la Figura 3.6. Las partículas iniciales de Y se fragmentan y tienden a situarse en las intercaras de las escamas de Cu. Posteriormente estas escamas se sueldan en frío entre si durante la molienda, dando lugar a la dispersión del Y en la matriz. Los espectros EDS (Figura 3.6,) confirman que las regiones oscuras que aparecen entre las escamas son ricas en itrio.

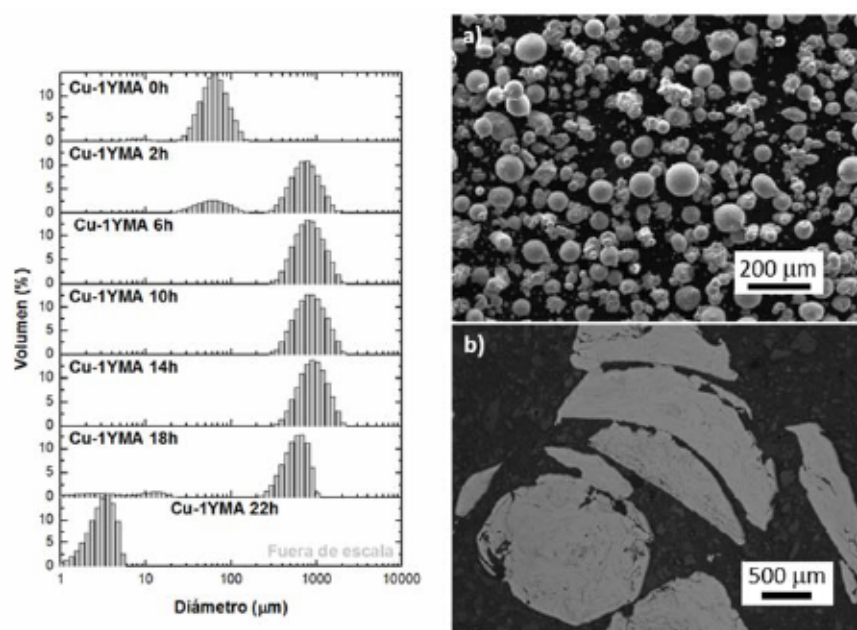


Figura 3.5 Evolución del tamaño de las partículas durante el molido junto a micrografías del polvo. (a) Micrografía SEM del polvo inicial de cobre. (b) Imagen óptica del polvo tras 22 h. de molido.

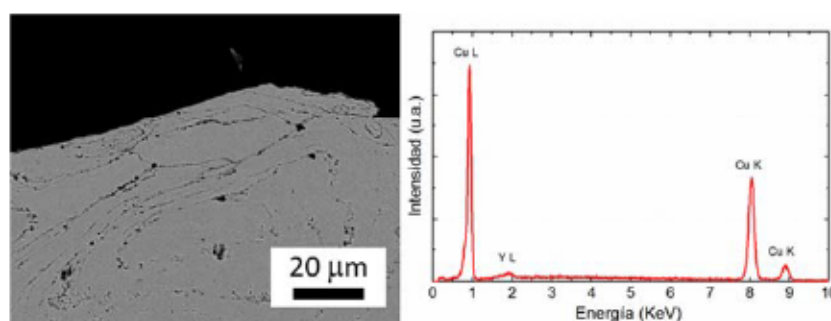


Figura 3.6 Micrografía de BSE-SEM de una partícula de polvo mostrando la presencia de precipitados (contraste negro). Estos precipitados fueron identificados mediante EDS como partículas ricas en Y.

En la Figura 3.7 se muestra la evolución del contenido de oxígeno durante la molienda. El contenido en oxígeno aumenta rápidamente tras las primeras horas iniciales, pero posteriormente su valor se mantiene constante en torno a 0.19 ± 0.03 %wt. Suponiendo que todo el oxígeno se combinase con el Y formando itria, se habría producido la completa oxidación del 70 ± 11 % de itrio inicial.

La Figura 3.8 muestra los difractogramas de Rayos-X del polvo inicial mezclado y del polvo molido. En el polvo molido no se observan picos asociados a Y o sus óxidos, ya que se encuentran en dispersión y su concentración es baja. En el polvo mezclado inicial se observa la presencia de itria debido a que las medidas se realizaron al aire, produciéndose la oxidación superficial de los polvos iniciales de Y; en cambio, en el

polvo molido no se observa tal pico, ya que debido a la dispersión de las partículas de Y dentro de las partículas de Cu, se hace más difícil detectarlo.

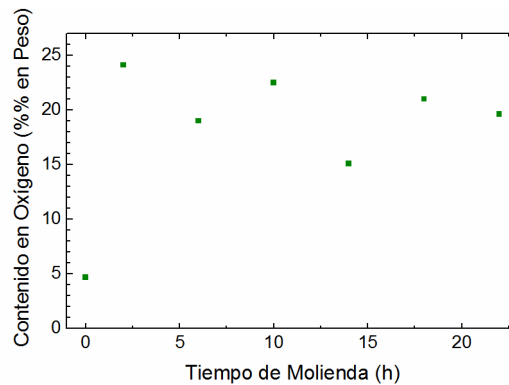


Figura 3.7 Contenido de oxígeno en función del tiempo de molienda.

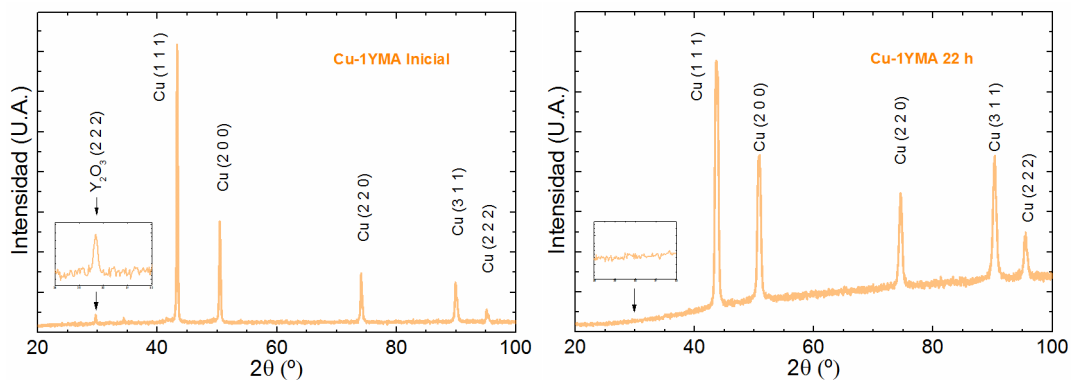


Figura 3.8 Difractogramas obtenidos a partir del polvo inicial de cobre y cobre-itrinio molido.

Además, se cuantificaron las intensidades relativas de los de los planos difracción de cobre para analizar si se observaba alguna textura cristalográfica en el polvo molido, ya que este tenía forma de escamas que tendían a depositar paralelas a la superficie del porta-muestras. En la Figura 3.9 se observa que los planos (1 1 1) y (2 0 0) presentan intensidades ligeramente inferiores a las esperadas para un polvo orientado al azar, en beneficio de los planos (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2); sin embargo, la evolución de esta tendencia y su magnitud no indica la presencia de una fuerte textura.

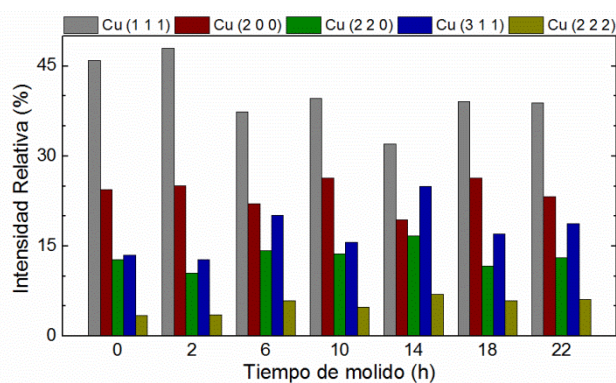


Figura 3.9 Evolución de las intensidades de los planos de difracción del Cu en función al tiempo de molienda.

Ajustando los difractogramas con el modelo de Rietveld se ha podido determinar la evolución del tamaño del dominio cristalino y de la deformación introducida durante la molienda. En la Figura 3.10 se observa que ambos parámetros experimentan un cambio brusco en las primeras horas de molienda, pero a partir de las 10 h donde sus valores se mantienen aproximadamente constantes; en lo que se refiere al parámetro red, su valor apenas varió durante todo el tiempo de molienda, manteniéndose en $36.17 \pm 0.02 \text{ nm}$.

En conclusión, el proceso de molido introduce una deformación con valores similares al introducido al moler en nitrógeno líquido. Sin embargo, la desaparición del pico de itria durante el molido y la observación de itrio en el interior de las partículas de cobre indican una mejor dispersión de la partícula de refuerzo. No obstante, aunque el proceso de HIP deja abierta la posibilidad de recristalización y de disolución o precipitación de las partículas de refuerzo, se puede asegurar que, para este caso la dispersión de itrio ha mejorado con respecto a la aleación anterior.

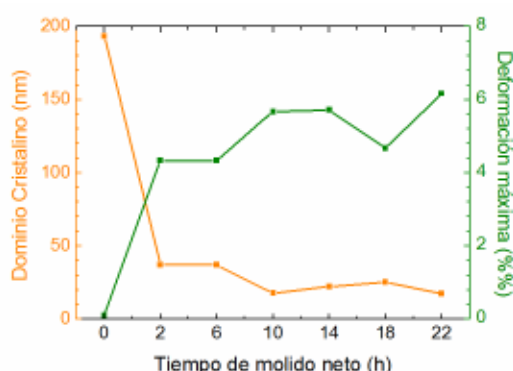


Figura 3.10 Evolución del tamaño de dominio cristalino y la deformación introducida durante el proceso de molienda.

3.2 Consolidación

Para su consolidación, el polvo fue encapsulado en atmósfera de argón de alta pureza. A continuación, fue sometido a un proceso de desgasificación durante 24 horas a una temperatura de $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniéndose en vacío. Finalmente, la cápsula fue sellada herméticamente y sometida al proceso HIP para su consolidación. La Figura 3.11 muestra tanto el ciclo de desgasificación y consolidación, en el cual se aplicaron temperaturas y presiones máximas de $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 179 MPa , respectivamente, durante dos horas. La rampa de calentamiento aplicada fue de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el enfriamiento desde $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura ambiente se realizó en 15 min.

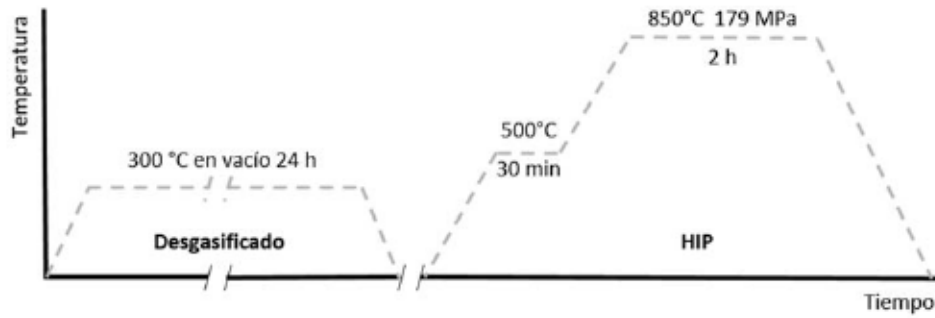


Figura 3.11. Ciclo de compactación y sinterizado del polvo.

La densidad del material consolidado fue de $8.78 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$, que corresponde a una compactación del $99.0 \pm 0.5 \%$ respecto del valor teórico obtenido. El contenido final de oxígeno fue del $0.121 \pm 0.003 \%$ en peso y no se detectó la presencia de carbono (contenidos inferiores a 1 ppm).

A tal material consolidado se le asignó la abreviatura Cu-1YMA, para su referencia en este trabajo.

3.3 Procesado ECAP

Se obtuvieron barras de sección $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ y 70 mm de longitud, mediante electroerosión del material consolidado Cu-1YMA para su procesado mediante ECAP. La ruta elegida fue la Bc al ser la que produce una microestructura más homogénea. Se realizaron cuatro pasadas a una velocidad de 20 mm/min y una temperatura de 350 °C . La Figura 3.12 muestra como varía la presión de extrusión en función del desplazamiento de la barra por el canal para las distintas pasadas. Tras la primera pasada se produce un endurecimiento apreciable del material, el cual se mantiene para pasadas subsiguientes. Las presiones máximas alcanzadas durante la extrusión ECAP variaron en el intervalo $250\text{-}300 \text{ MPa}$.

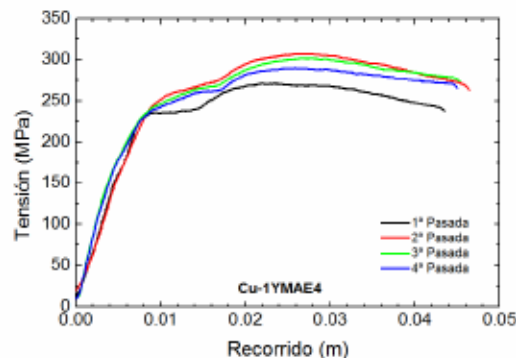


Figura 3.12 Variación de la carga respecto al desplazamiento durante el procesado ECAP para cada una de las pasadas.

Tras el procesado, se obtuvo una barra del material de dimensiones iguales a las iniciales y sin presencia de grietas. La densidad que se obtiene para dicha barra es de $8.80 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$, que corresponde a una compactación nominal del $99 \pm 2 \%$ (material nominalmente denso).

Este material se designó mediante la abreviatura Cu-1YMAE4.

4. Ruta Cu + 0.8Y

4.1 Metalurgia del Polvo

Para evitar los problemas inherentes al aleado mecánico mediante una ruta puramente pulvimetalúrgica, que introduce gran cantidad de defectos y hace difícil evitar cierto grado de contaminación de los materiales, se produjo polvo Cu-0.8%Y mediante fundición por inducción en vacío y atomización en argón de alta pureza. Para ello, se utilizaron cobre e itrio de purezas del 99.99 % y 99.5 % en proporciones de 99.2 % y 0.8 % en peso, respectivamente.

Para estudiar la viabilidad de esta técnica y la microestructura del material producido, primero se produjo un lingote de referencia de Cu-1%Y mediante fundición en un horno de inducción en vacío y posterior colada, usando crisoles de grafito. La Figura 3.14 muestra el diagrama de difracción de Rayos X, en el que además de los picos del cobre aparecen picos asociados a otras fases Cu-Y. La microestructura del material tras su colada se muestra en la Figura 3.14. Se observa una microestructura característica de un material con fases eutécticas, formando una microestructura compleja en torno a los granos de Cu.

La Figura 3.14 muestra además los espectros EDS de las distintas subestructuras eutécticas, mostrando una variación en el contenido de Y. Estos análisis, junto con experimentos de difracción de Rayos-X (Figura 3.13), confirman la presencia de los compuestos eutécticos Cu_2Y y CuY . Según el diagrama de fases del Cu-Y [2], no se puede descartar la presencia de otros compuestos como Cu_4Y y Cu_7Y_2 . Los compuestos intermetálicos presentan una gran dureza y son frágiles, dando lugar a la formación de microgrietas durante el enfriamiento rápido producido durante la colada tal y como se puede apreciar en la Figura 3.14 (b). El tamaño medio de grano medido mediante el método de intersección es de $20 \pm 4 \mu\text{m}$. Se obtuvo una microdureza de $680 \pm 20 \text{ MPa}$. La baja densidad medida de $8.41 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$, correspondiente a $94.8 \pm 0.5 \%$ de la teórica, se debe a la presencia de pequeñas cavidades esféricas

características del proceso de colada. El contenido de oxígeno es del 0.017 ± 0.003 %wt.

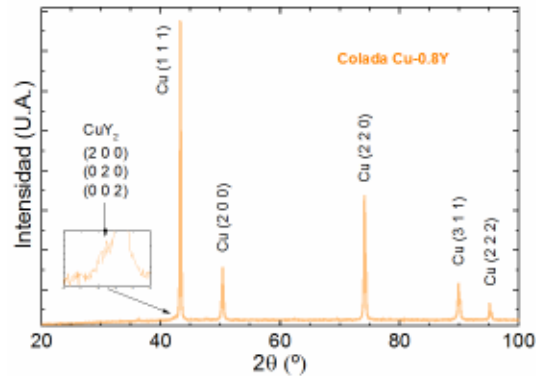


Figura 3.13 Difractograma de Rayos X de la muestra de Cu-1%Y obtenida por colada.

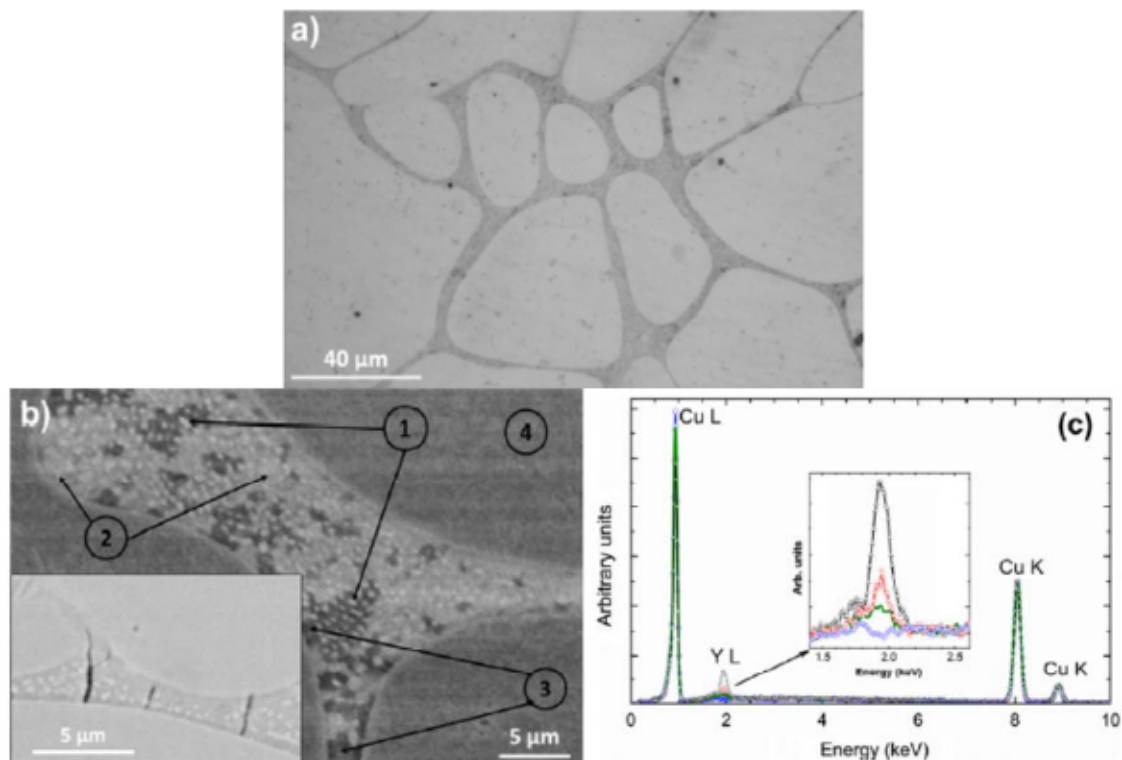


Figura 3.14 Micrografías óptica (a) y de SEM-BSE del Cu-1%Y. El detalle en (b) muestra la formación de micro-grietas en la fase enriquecida con Y. Espectros EDS de diferentes regiones: Los espectros negro, rojo y verde corresponden a espectros recogidos en las regiones 1, 2 y 3 respectivamente y el Azul en el punto 4. Los espectros han sido normalizados a igual área en el rango de energías medido.

Tras una atomización de Cu-0.8%Y mediante colada y dispersión por chorro de Ar a alta presión, las partículas de polvo presentaron una morfología esférica, como se observa en la Figura 3.15; el contenido de oxígeno es del 0.054 ± 0.003 %wt. La distribución de tamaños del polvo se muestra en la Figura 3.15, donde se observa que todas las partículas de polvo son inferiores a $120 \mu\text{m}$. Se ha observado que el tamaño medio de grano en cada partícula de polvo varía con el tamaño. Las partículas

muestran una microestructura eutéctica, donde los granos de cobre se encuentran rodeados por una fase intermetálica $Cu - Y$, como revelaron los análisis de EDS. Esta microestructura es similar a la anteriormente descrita para el material obtenido por colada, pero con un tamaño de grano inferior y un menor tamaño de las fases ricas en Y. Mediante difracción de Rayos X se detectó la presencia del intermetálico Cu_2Y (Figura 3.19).

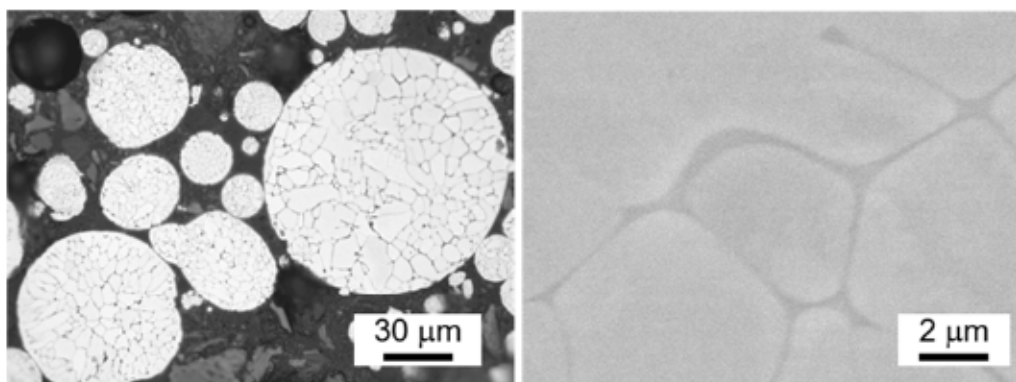


Figura 3.15 Micrografía óptica y ampliación SEM del polvo de Cu-0.8%Y obtenido tras la atomización.

Como se observa en la Figura 3.16, hay una fuerte dependencia entre el tamaño de la partícula de polvo y el tamaño de grano. Las partículas menores se enfrían muy rápidamente, dando lugar a granos de pequeño tamaño. Dado que el cobre es muy buen conductor y el tamaño de las partículas es pequeño, no se observa un gradiente importante en la microestructura debido a un enfriamiento diferencial, presentando una morfología muy homogénea. Solo en los granos subyacentes a la superficie se observa una tendencia a tener un tamaño anómalamente pequeño.

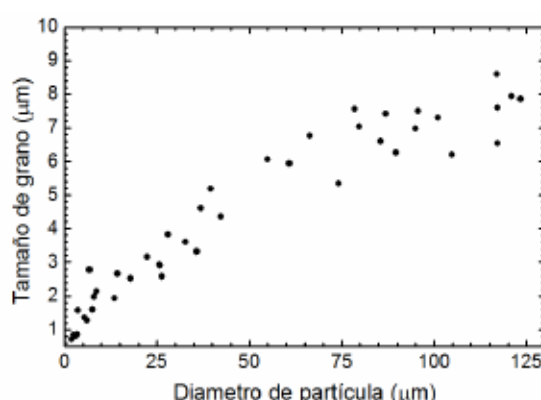


Figura 3.16 Relación entre el diámetro de las partículas de polvo y el diámetro de grano observado en el polvo atomizado Cu-0.8%Y.

Se han considerado dos rutas de producción de lingotes compactos a partir del polvo atomizado. La primera consiste en el consolidado directo del polvo mediante HIP, previa degasificación.

En la segunda ruta el polvo se somete a un proceso de molido, seguido de desgasificación y consolidación. El objetivo es refinar y homogenizar la microestructura inicial del polvo. Para ello, el polvo ha sido procesado en un molino planetario de alta energía durante 40 horas netas de molienda a 100 rpm en atmósfera de Argón, con periodos de molienda y parada de dos y tres minutos, respectivamente. El medio de molienda fue bolas de acero al cromo de 5 mm de radio, con una relación 1:5 de polvo frente a bolas.

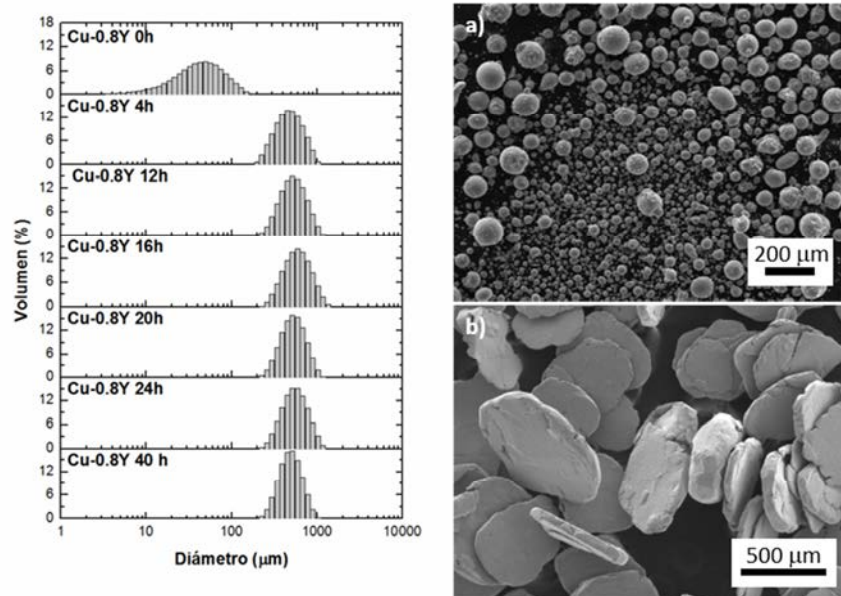


Figura 3.17 Evolución de la distribución de tamaños del polvo durante la molienda. Las micrografías muestran el polvo atomizado (a) y tras la molienda (b).

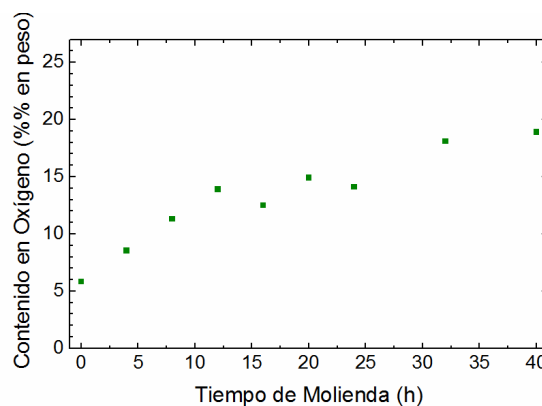


Figura 3.18 Evolución del nivel de oxígeno durante el proceso de molienda.

Tras el molido, se determinó la distribución de tamaños del polvo (Figura 3.17). Nuevamente, debido a que el polvo molido tenía una morfología de escamas, se observa que la molienda produce un aumento aparente del tamaño del polvo, que está asociado a que el sistema de medida supone que las partículas son esféricas. Se observa que para tiempos superiores a 20 h de molienda la distribución no cambia apreciablemente, indicando que se ha llegado al estado estacionario en el que los

procesos de fragmentación de las partículas y soldadura se producen con igual eficiencia. Al alcanzar las 40 h el aspecto de las partículas era muy homogéneo como se observa en la Figura 3.17 b.

El contenido de oxígeno en función del tiempo de molienda se muestra en la Figura 3.18. Se observa un incremento del contenido de oxígeno durante el molido hasta 0.189 ± 0.003 % en peso. Si este oxígeno se encuentra combinado con el Y, permitiría la oxidación del 87.5 ± 1.3 % de Y, que se transformaría en Y_2O_3 .

Los espectros de difracción de Rayos-X tras la molienda muestran solo la fase Cu, habiendo desaparecido la fase Cu_2Y observada en el polvo atomizado (ver Figura 3.19).

El ajuste teórico de los difractogramas mediante Fullprof permitió estimar la evolución de la deformación y dominio cristalino en función del tiempo de molienda. La Figura 3.20 muestra que, tras las primeras horas de molienda ambas magnitudes alcanzan un valor que se mantiene prácticamente constante a lo largo del resto del tiempo de la molienda.

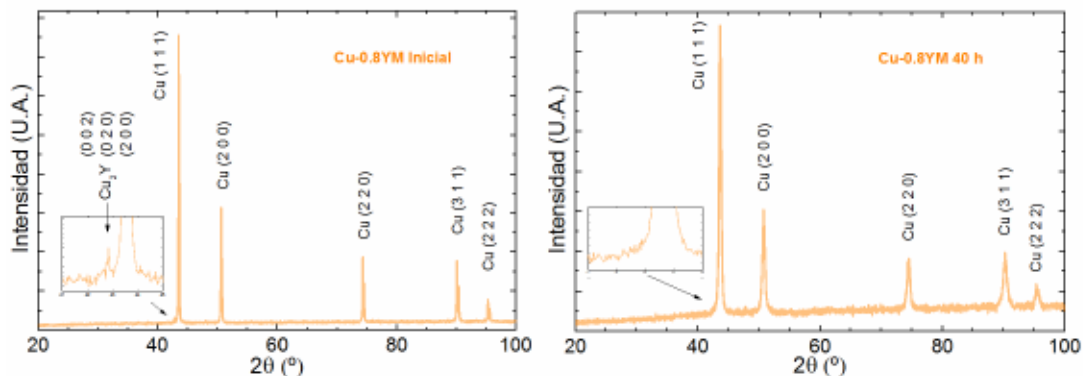


Figura 3.19 Difractogramas asociados al polvo inicial y tras 40 horas de molido.

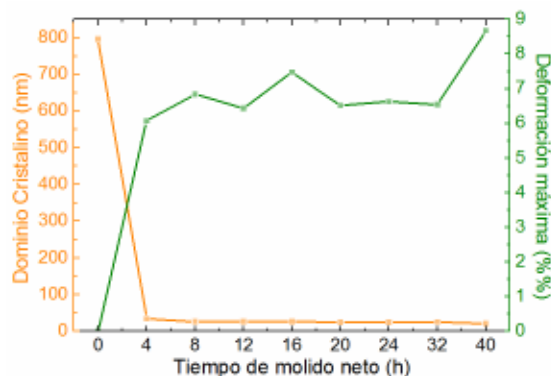


Figura 3.20 Evolución de la deformación y dominio cristalino en función del tiempo de molienda.

Aunque la molienda introduce deformación dentro del polvo molido, las temperaturas alcanzadas durante los procesos de desgasificación y consolidación pueden originar la recrystalización de parte del material, eliminando parte de estas deformaciones.

En la Figura 3.21 se muestra la intensidad de los distintos picos de difracción en función del tiempo de molienda. Cabe destacar que como el polvo tiene una morfología de escama, el polvo tiende a orientarse paralelamente a la superficie de portamuestras donde se realizan las medidas. A pesar de esta orientación de las partículas, la variación en las intensidades es pequeña y todo parece indicar que la textura cristalográfica es muy débil.

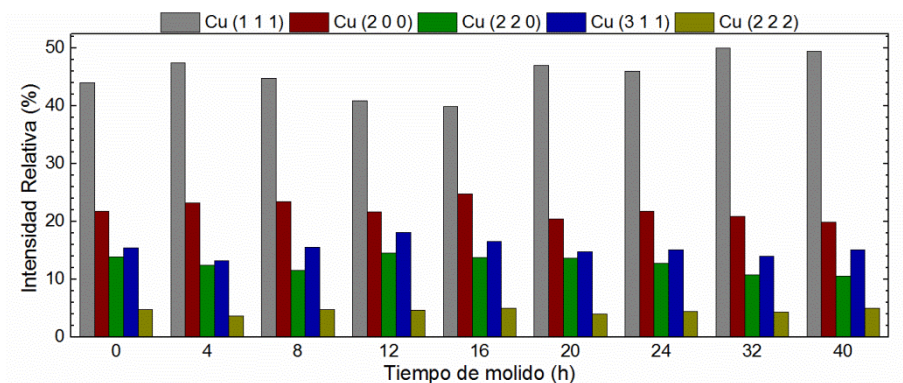


Figura 3.21 Evolución de las intensidades relativas con el tiempo de molienda.

4.2 Consolidación

Ambos polvos, atomizado y molido, fueron encapsulados por separado en cápsulas de acero. Se realizaron cuatro purgas alternando Ar de alta pureza y vacío, realizándose la desgasificación en vacío durante 24 horas. Finalizado dicho proceso, se procedió al sellado hermético de las cápsulas y a su compactación mediante HIP. La Figura 3.22 muestra el ciclo de compactación y sinterizado, alcanzándose la temperatura de sinterizado de 850 °C a una presión de 179 MPa durante 2 h. El calentamiento se realizó a 5 °C/min y el enfriamiento se realizó de 850 °C a temperatura ambiente en 15 min.

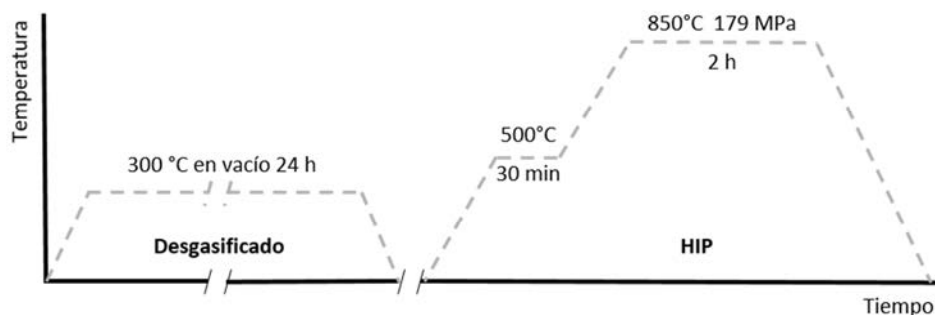


Figura 3.22 Ciclo de desgasificación y sinterizado en HIP.

Tras la consolidación, se obtuvieron dos lingotes de los materiales que se denominaron Cu-0.8Y para el polvo consolidado tras atomización y Cu-0.8YM para el material consolidado que previamente había sido sometido a un proceso de molienda. El contenido final de oxígeno fue del $0.061 \pm 0.003 \text{ \%wt}$ y $0.154 \pm 0.003 \text{ \%wt}$ para el Cu-0.8Y y Cu-0.8YM, respectivamente, y no se detectó en ninguno de ellos la presencia de carbono (contenidos inferiores 1 ppm).

La densidad final fue de $8.86 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ para el Cu-0.8Y y $8.82 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ para el Cu-0.8YM, que se corresponden con densificaciones del $99.7 \pm 0.6 \text{ \%}$ y $99.3 \pm 0.6 \text{ \%}$, respectivamente. Finalmente, una parte de ambos materiales fue mecanizada en barras de $10 \times 10 \times 70 \text{ mm}^3$ para su procesado por ECAP.

4.3 Procesado ECAP

Parte de Cu-0.8Y fue procesado por ECAP siguiendo la ruta B_C a una velocidad de 30 mm/min y a una temperatura de 350 °C. Para estudiar el efecto del número de pasadas se produjeron barras procesadas 4 pasadas (denominadas Cu-0.8YE4), y 8 pasadas (denominadas Cu-0.8YE8).

La variación de la tensión aplicada en función del desplazamiento se muestra en la

Figura 3.23, donde observa que la deformación plástica se inicia a 230 MPa alcanzándose valores máximos durante la extrusión de 325 MPa. La mayor variación se observa entre la primera pasada, donde las cargas de extrusión son netamente inferiores, y el resto de las pasadas.

En cambio, no se observaron variaciones significativas en la densidad tras el procesado ECAP. Se obtuvieron los valores de $8.83 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ y $8.85 \pm 0.5 \text{ g/cm}^3$, correspondientes a compactaciones de $99.4 \pm 0.4 \text{ \%}$ y $99.6 \pm 0.6 \text{ \%}$, para los procesados a 4 y 8 pasadas, respectivamente.

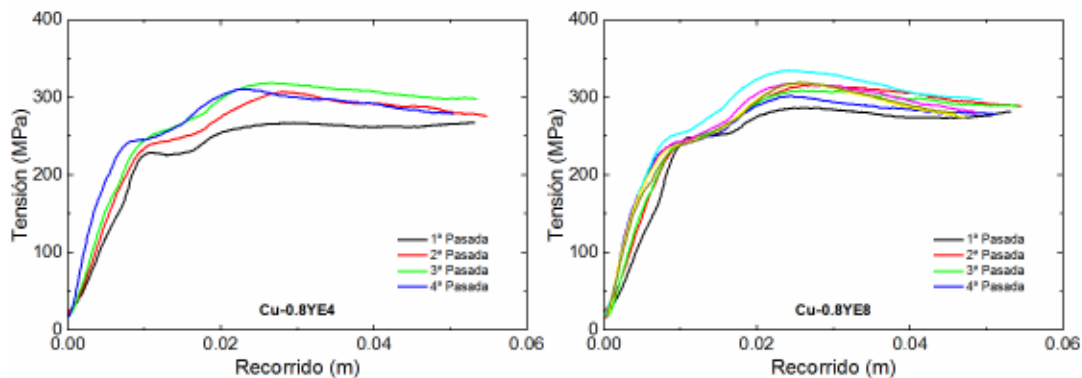


Figura 3.23 Evolución de la tensión aplicada con el recorrido durante los procesos ECAP de cuatro y ocho pasadas, Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8, respectivamente.

El Cu-0.8YM también fue sometido a procesamiento por ECAP siguiendo la misma ruta B_C y con las mismas condiciones de velocidad y temperatura; aunque en este caso solamente se realizaron cuatro pasadas. A este material se le denominó Cu-0.8YME4.

La Figura 3.24 muestra la evolución de la presión durante la extrusión con el desplazamiento. Se observan valores de carga ligeramente superiores a los de Cu-0.8Y, comenzando a deformarse plásticamente en torno a los 250 MPa y alcanzando una presión máxima en torno a 350 MPa.

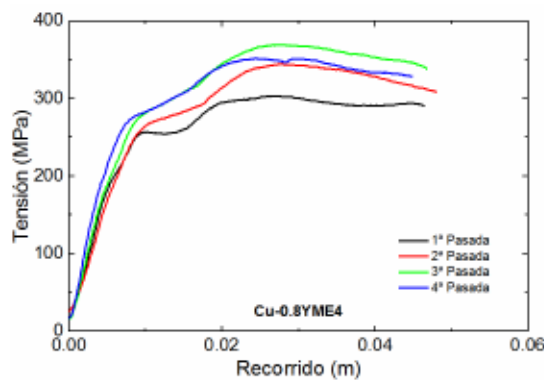
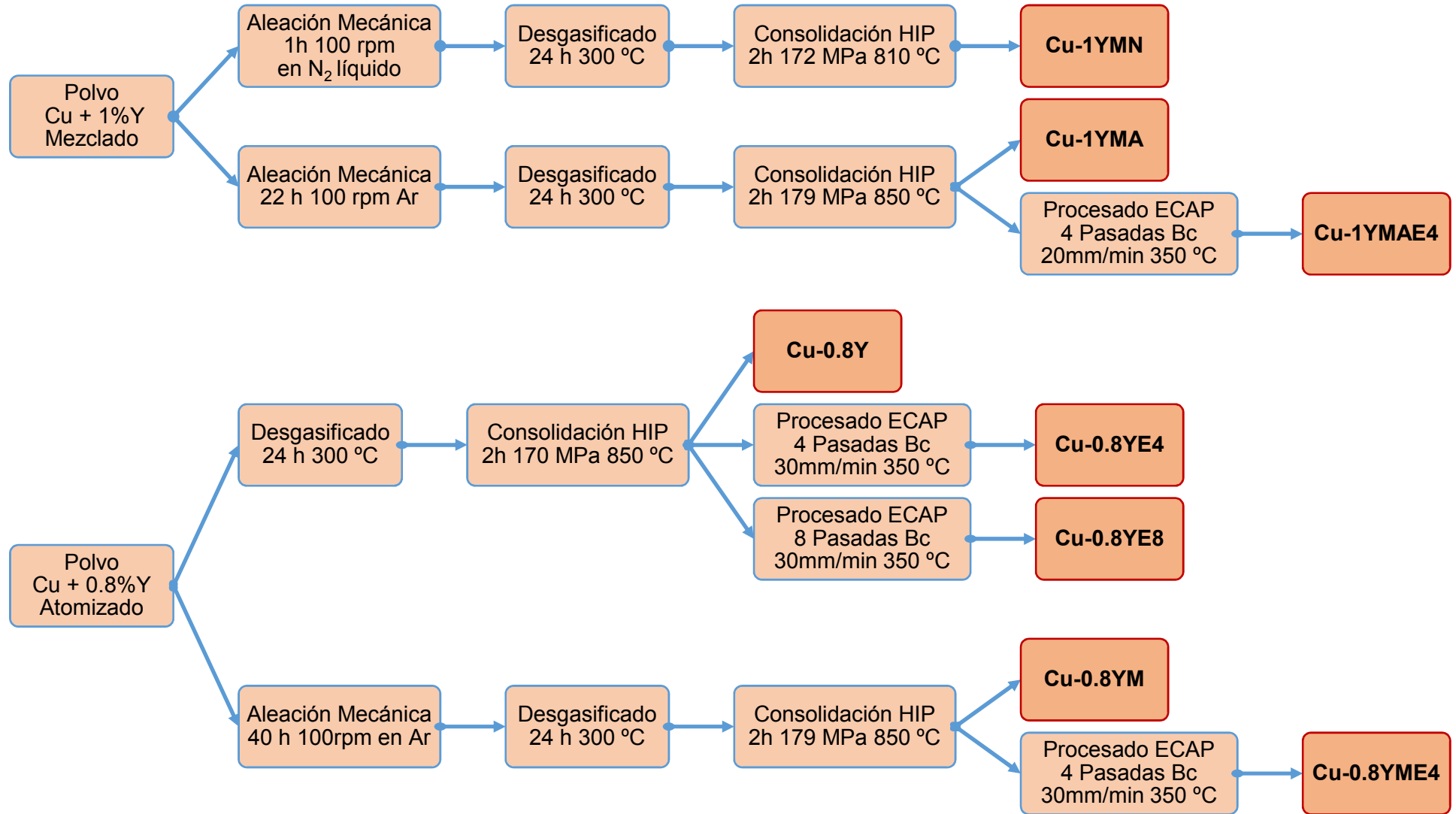


Figura 3.24 Registro de tensión aplicada y recorrido de las barras de material Cu-0.8YME4.

La densidad del material tras ECAP se mantuvo similar al valor inicial, siendo su valor de $8.82 \pm 0.5 \text{ g/cm}^3$, correspondiente a una compactación del $99.2 \pm 0.6 \%$.

5. Resumen de las rutas producción



6. Conclusiones

- La caracterización realizada mediante difracción de rayos X ha mostrado que el molido del polvo origina una disminución del tamaño cristalino y la aparición de una deformación interna en torno a un 7%%; sin embargo, el parámetro de red no se ve afectado.
- Por otra parte, el proceso de molido da lugar a un aumento del contenido en oxígeno, aunque, como se muestra en la Tabla 3.3 tras los procesos de desgasificación y de consolidación se produce una disminución de los contenidos de oxígeno. Se prevé que el oxígeno esté combinado con el itrio formando Y_2O_3 . Tal y como se muestra en la Tabla 3.3, el oxígeno adquirido por el polvo durante el molido no es suficiente para oxidar todo el itrio presente en la aleación. Para que el itrio se hubiera oxidado totalmente el contenido de oxígeno tendría que haber sido 0.270 %wt para materiales con 1% de Itrio en peso y 0.216 %wt para materiales con 0.8 % de Itrio.

Material	Contenido en Oxígeno (% wt)		Itrio oxidado (%)
	Pre consolidación	Consolidado	
Cu-1YMN	0.074 ± 0.003	0.016 ± 0.003	5.9 ± 1.2
Cu-1YMA	0.196 ± 0.003	0.121 ± 0.003	44.8 ± 1.2
Cu-1YMAE4	—	—	—
Cu-0.8Y	0.054 ± 0.003	0.061 ± 0.003	28.2 ± 1.4
Cu-0.8YE4		0.056 ± 0.003	25.9 ± 1.4
Cu-0.8YE8	—	0.054 ± 0.003	25.0 ± 1.4
Cu-0.8YM	0.181 ± 0.003	0.154 ± 0.003	71.3 ± 1.4
Cu-0.8YME4	—	0.160 ± 0.003	74.1 ± 1.4

Tabla 3.3 Cantidades de oxígeno detectado en el polvo antes de ser consolidado y una vez consolidado. Junto con el porcentaje de itrio oxidado si todo el oxígeno se hubiere combinado con Y para formar Y_2O_3 .

- En lo que se refiere al grado de densificación, todos los materiales consolidados por HIP presentaron densidades cercanas a la compactación del 100 % (Tabla 3.4). La densificación es mayor para el polvo menos deformado debido a que tanto su morfología esférica como la falta de deformación, hizo que fuera más sencillo deformar y compactar este material. Los polvos deformados, al endurecerse durante la aleación mecánica, presentan una mayor resistencia a ser compactados. Este resultado confirma la teoría encontrada en la literatura, según la cual la compactación puede empeorar cuanto más se alarga el periodo de molienda [3, 4].

La ausencia de contenido en carbono permitió descartar contaminación durante la manipulación y procesamiento de todos los materiales, [5].

Material	Densidad (g/cm ³)	Densificación (%)	Carbono (% en peso)
Cu-1YMN	8.80 ± 0.04	99.2 ± 0.5	0.000 ± 0.001
Cu-1YMA	8.78 ± 0.04	99.0 ± 0.5	0.000 ± 0.001
Cu-1YMAE4	8.80 ± 0.04	99.0 ± 0.5	0.000 ± 0.001
Cu-0.8Y	8.86 ± 0.05	99.7 ± 0.6	0.000 ± 0.001
Cu-0.8YE4	8.83 ± 0.04	99.4 ± 0.5	0.000 ± 0.001
Cu-0.8YE8	8.85 ± 0.05	99.6 ± 0.6	0.000 ± 0.001
Cu-0.8YM	8.82 ± 0.05	99.3 ± 0.6	0.000 ± 0.001
Cu-0.8YME4	8.82 ± 0.05	99.2 ± 0.6	0.000 ± 0.001

Tabla 3.4 Densidad y compactación de cada uno de los materiales sinterizados y su contenido en carbón.

- Como observación a las medidas de densificación, estas se han evaluado sin tener en cuenta la posibilidad de que todo el itrio haya oxidado o combinado con el cobre. Tal consideración haría variar los resultados por debajo del 1 o 2 %. Por tanto, los valores obtenidos apenas distarán de la compactación completa, y se espera que la microestructura revele una ausencia de porosidad, confirmando una buena compactación.

Referencias

- [1] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, I. Thibon y T. Gloriant, «Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness», *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1425-1428, 2008.
- [2] H. Okamoto, «Cu-Y», *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, nº 1, p. 102–103, 1992.
- [3] M. S. Khoshkhoo, S. Scudino, T. Gemming, J. Thomas, J. Freudenberger, M. Zehetbauer, C. Koch y J. Eckert, «Nanostructure formation mechanism during in-situ consolidation of copper by room-temperature ball milling», *Materials & Design*, vol. 65, p. 1083–1090, 2015.
- [4] D. Zhang, S. Raynova, C. Koch, R. Scattergood y K. Youssef, «Consolidation of a Cu–2.5 vol.% Al₂O₃ powder using high energy mechanical milling», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 410–411, p. 375–380, 2005.
- [5] G. Cipolloni, M. Pellizzari, A. Molinari, M. Hebda y M. Zadra, «Contamination during the high-energy milling of atomized copper powder and its effects on spark plasma sintering», *Powder Technology*, vol. 275, p. 51–59, 2015.
- [6] J. R. Groza y J. C. Gibeling, «Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper», *Materials Science & Engineering*, vol. A 71, pp. 115-125, 1993.

Capítulo 4

Caracterización microestructural

Capítulo 4. Caracterización microestructural	91
1. Introducción	92
2. Cu-1YMN	93
3. Cu-1YMA	97
4. Cu-0.8Y	107
5. Cu-0.8YM	116
6. Conclusiones	121
Referencias	124

1. Introducción

Una vez definida la descripción de cada una de las rutas de producción, se procede a la descripción de la microestructura de cada uno de los materiales consolidados. Para ello, se han aplicado las técnicas de microscopía óptica, barrido de electrones y difracción de rayos X. La densidad se ha determinado mediante el método de Arquímedes y, finalmente, se ha evaluado la cantidad de impurezas ligeras por espectroscopia de absorción mediante un analizador marca LECO®.

Para la exposición de los resultados de este análisis, se seguirá la nomenclatura iniciada en el capítulo III, donde se define:

- Cu-1YMN: Material consolidado mediante HIP a partir del polvo de cobre e itrio mezclado y molido durante una hora en atmósfera de nitrógeno líquido.
- Cu-1MA: Material consolidado mediante hip a partir de polvo cobre e itrio mezclado y molido en atmósfera de argón durante 22 horas.
- Cu-0.8Y: Material consolidado mediante HIP a partir de polvo atomizado con composición Cu-0.8%Y.
- Cu-0.8YM: Material consolidado mediante HIP a partir de polvo atomizado con composición Cu-0.8Y y sometido a molienda durante 40 horas en atmósfera de argón.

Además, los materiales procesados por ECAP contienen la letra “E”, seguida del número de pasadas aplicadas según la ruta Bc a 350 °C.

2. Cu-1YMN

Tras la consolidación del polvo molido mediante HIP, la densidad del material medida mediante Arquímedes fue de $(8.80 \pm 0.04) \text{ g/cm}^3$, indicando que el material presenta una densificación total, pues el valor nominal de la densidad asumiendo que solo hay cobre e itrio, es de 8.851 g/cm^3 . Lo cual, justifica además la ausencia de poros y cavidades, tal y como se mostrará en la descripción de la microestructura.

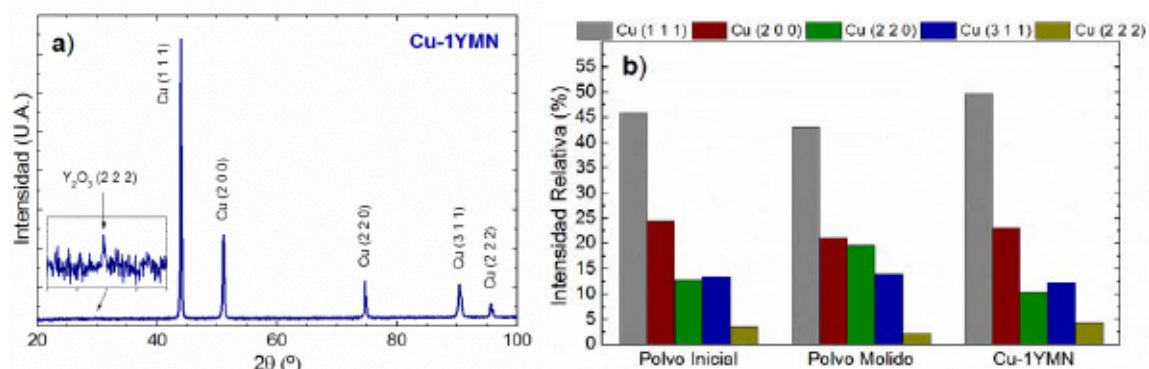


Figura 4.1 (a) Difractograma obtenido a partir de material consolidado vía Cu-1YMN. (b) Intensidades relativas de los picos obtenidas a partir de los difractogramas para el polvo inicial, polvo molido y material consolidado.

La Figura 4.1(a) muestra el espectro de difracción de rayos X del Cu-1YMN: además de los picos de Cu se observa un pequeño pico asociado a la itria. En la Figura 4.1(b) se comparan las intensidades relativas de los picos con las del polvo inicial libre de textura. El polvo molido muestra una pequeña textura, la cual desaparece tras la consolidación por HIP.

Por otra parte, la Figura 4.2 muestra la microestructura general de Cu-1YMN tras consolidarse mediante HIP. En ella se identifican claramente las partículas del polvo molido inicial, observándose que éstas tienen forma de escamas y se disponen aleatoriamente.

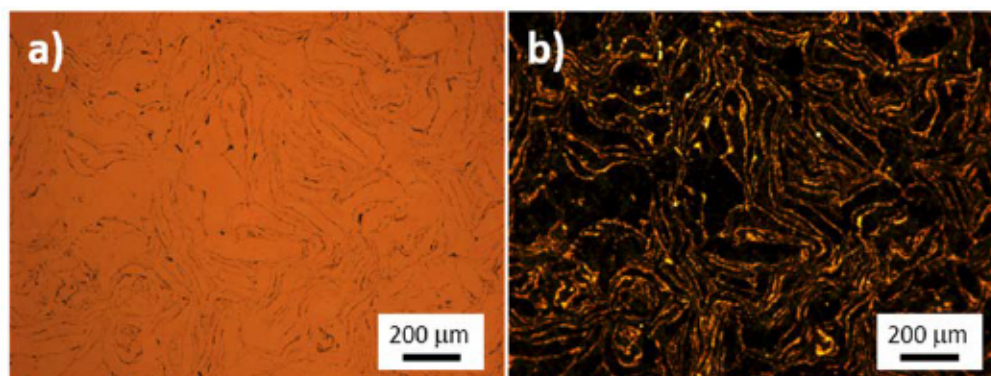


Figura 4.2 Micrografías de microscopía óptica a bajos aumentos mostrando la microestructura general del material Cu-1YMN: (a) campo claro (luz reflejada) y (b) campo oscuro (luz dispersada).

Para revelar las fronteras de grano se realizó un ataque químico mediante inmersión en un agente de revelado (solución de un 6 vol% HNO_3 en metanol). La Figura 4.3(a) muestra la microestructura constituida por granos poligonales resultantes de la recrystalización en el interior de las partículas previas del polvo, las cuales se han deformado plásticamente durante el proceso de compactación por HIP. No obstante, no se observó la presencia de poros o cavidades, confirmando así los resultados obtenidos en las medidas de la densidad.

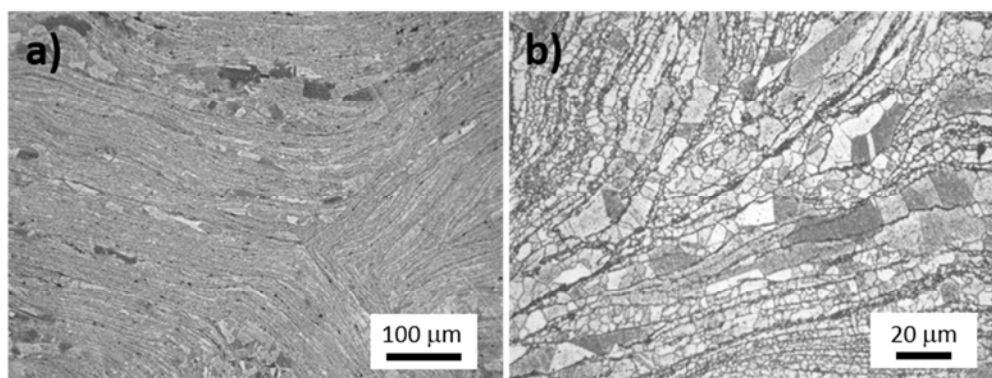


Figura 4.3 Microestructura del Cu-1YMN revelada tras el ataque químico. Se observa la composición del material por granos recrystalizados en el interior de las partículas escamadas de polvo.

La Figura 4.4(a), obtenida mediante microscopía SEM, muestra la presencia de partículas ricas en itrio decorando las fronteras de grano. El ataque químico para revelar el grano, no afectó a las partículas de la frontera de grano; sin embargo, si da lugar a la formación de un relieve que revela la presencia de maclas dentro de los granos de cobre. No obstante, se observa que las partículas de itrio tienen forma irregular y tienden a agregarse.

Por otra parte, la Figura 4.5 muestra que las partículas no están únicamente decorando las fronteras de grano, sino que también hay en el interior de los granos de Cu (Figura 4.5(a)), aunque, en algunos casos forma agregados de partículas con forma poligonal y tamaño inferior a 100 nm. Además, se tomaron espectros en distintas áreas del material, como se puede observar en la Figura 4.6, donde puede apreciarse que se han formado óxidos a partir de las partículas de Y en muy baja proporción, dado que la señal de oxígeno es muy pequeña.

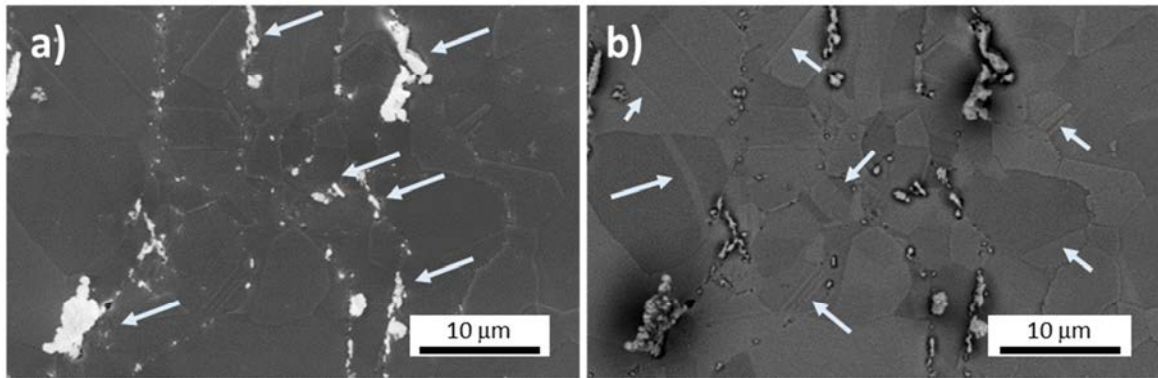


Figura 4.4 Micrografías SEM-SE (a) y SEM-BSE (b) del material consolidado Cu-1YMN preparadas mediante electro pulido. En la Figura (a), las flechas indican la presencia de aglomerado de partículas decorando las fronteras de grano. En la Figura (b), las flechas indican maclas.

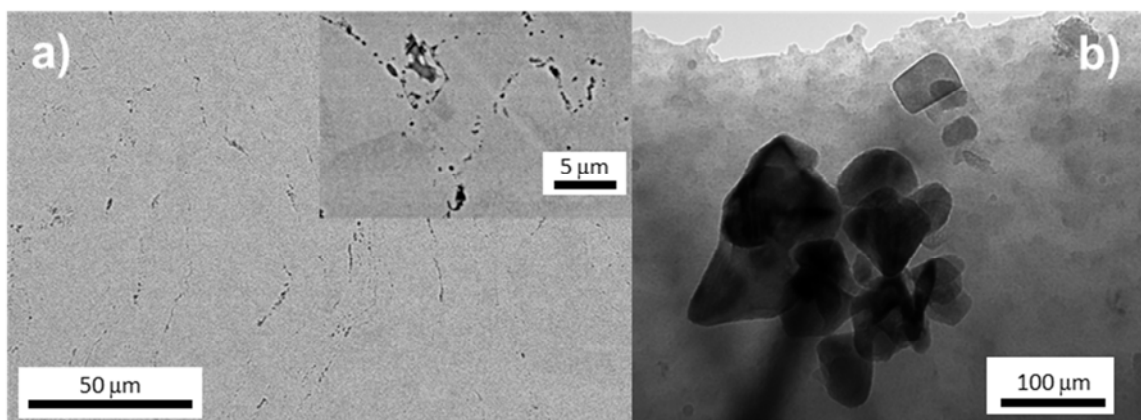


Figura 4.5 Micrografías obtenidas mediante SEM (a) y TEM (b) mostrando que las partículas se encuentran decorando la frontera de grano y también en el interior de la matriz de cobre.

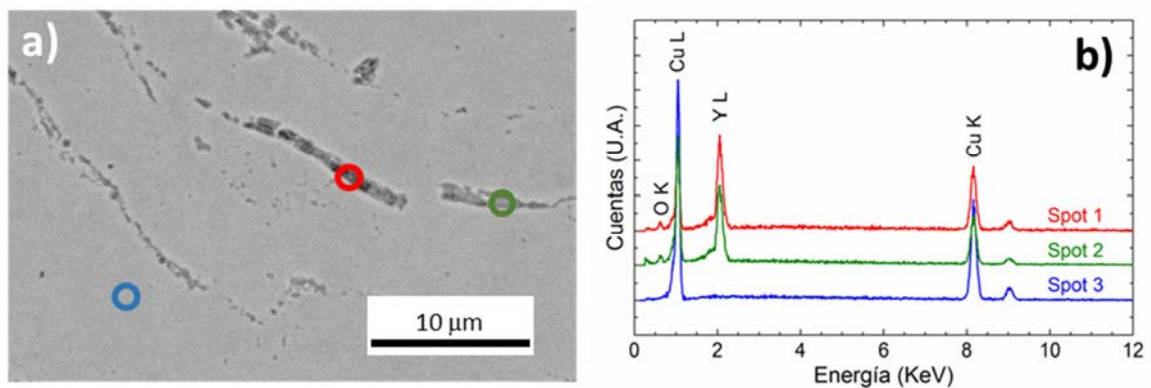


Figura 4.6 Micrografía SEM-BSE (a) del material Cu-YMN sobre la que se han obtenido los espectros de rayos X que se presentan en la gráfica (b).

La Figura 4.7(a) muestra la distribución del tamaño de grano evaluada a partir de las imágenes SEM/ECC mediante estereología, aplicando el método de Jhonson-Saltykov [1, 2]. Este método permite calcular la distribución espacial de los tamaños de grano en tres dimensiones a partir de las medidas de las secciones de los granos en dos dimensiones en imágenes obtenidas mediante microscopía. A partir de las medidas

anteriores se obtuvo, siguiendo el procedimiento ideado por Saltykov [3], la distribución de los tamaños reales de los granos en fracción de volumen. El tamaño de grano medio estimado a partir de los valores medidos directamente de las micrografías es de $5 \pm 3 \mu\text{m}$ frente a $7.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ estimado mediante estereología. En la Figura 4.7 (b) se aprecia una abundancia anormal de granos de gran tamaño, en particular, un 35 % corresponde a granos de tamaño superior a $10 \mu\text{m}$.

La presencia de granos de gran tamaño combinada con granos de tamaño mucho menor, puede tener un efecto negativo en las propiedades mecánicas del material. Una gran diferencia de tamaño de grano originará una respuesta mecánica muy diferente, como se observó en las medidas de microdureza (Capítulo II), produciendo distintos gradientes de tensión dentro del material al ser aplicada una carga sobre este.

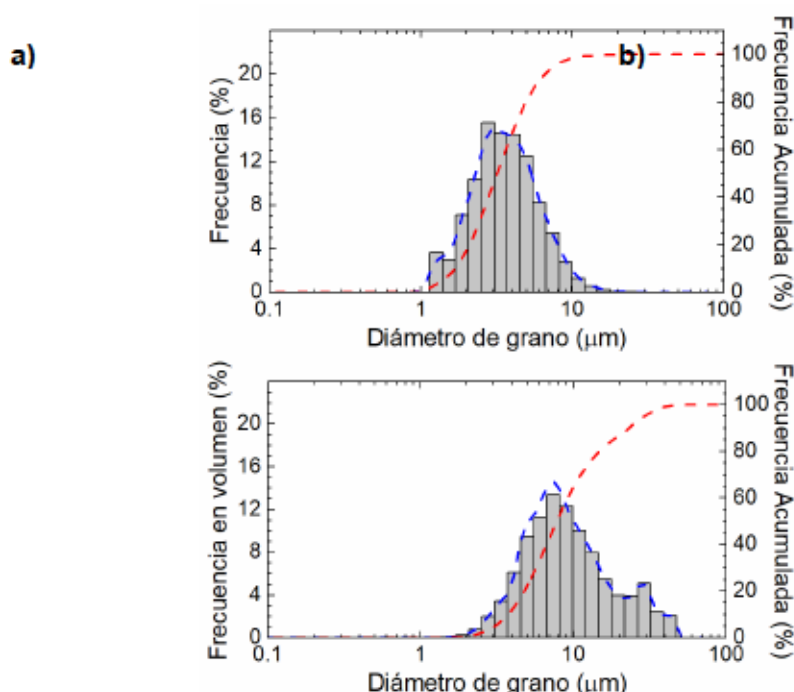


Figura 4.7 (a) Distribución de los tamaños de las secciones de los granos medidos directamente en las micrografías para Cu-1YMN. (b) Distribución del tamaño de grano en volumen obtenido mediante estereología, aplicando el método de Saltykov [3].

Finalmente, se obtuvo para Cu-1YMN un contenido en oxígeno del $0.016 \pm 0.003\%$ en peso, lo que supondría la oxidación del $6 \pm 1\%$ del itrio disponible en la aleación. En cambio, no se detectó la presencia de carbono, por lo que se descarta una posible contaminación del material durante el proceso de producción.

3. Cu-1YMA

A partir del polvo molido en Ar, 99 %wt de Cu y 1%wt de Y, se consolidaron mediante HIP varios lingotes de material, denominado Cu-1YMA. Posteriormente, algunos de estos lingotes fueron procesados mediante deformación plástica severa por ECAP, obteniéndose barras de sección 12 mm x 12 mm y 50 mm de longitud, denominadas como Cu-1YMAE4.

La densidad experimental del material compactado fue (8.896 ± 0.008) g/cm³, indicando que el material presentaba una densificación total, dado que el valor teórico de la densidad, asumiendo que solo hay cobre e itrio, es 8.851 g/cm³. En el análisis microestructural, como se mostrará en esta sección, no se observaron poros o cavidades.

La Figura 4.8 muestra los difractogramas de rayos-X tanto para Cu-1YMA como para Cu-1YMAE4. En ambos casos, todos los picos de difracción se corresponden con los de la matriz de cobre, salvo un pico de muy baja intensidad asociado a la itria; Y₂O₃ se forma por oxidación del Y con el oxígeno presente en el cobre inicial o introducido como impureza durante la molienda. En los diagramas de difracción no se observan picos asociados a compuestos intermetálicos Cu-Y, ni a óxidos de cobre que hubieran podido formarse por contaminación durante la manipulación del material o durante la molienda.

Al comparar los difractogramas del material tras compactación y ECAP, se observa una sensible variación en la relación de intensidades relativas de los diferentes picos de difracción. El análisis de dichas intensidades (Figura 4.9) muestra que el Cu-1YMA no presenta una textura cristalográfica, tal y como corresponde a un material obtenido por compactación isostática [4]. Por contra, el material procesado por ECAP muestra una mayor intensidad en los planos (1 1 1) respecto a la esperada para el resto de los planos de difracción. La aparición de esta textura en cobre procesado por ECAP siguiendo la ruta B_C es algo habitual; sin embargo, la textura observada no es intensa, pues la ruta B_C minimiza la aparición de textura debido al fenómeno de recristalización dinámica que tiene lugar durante el proceso ECAP [5, 6, 7].

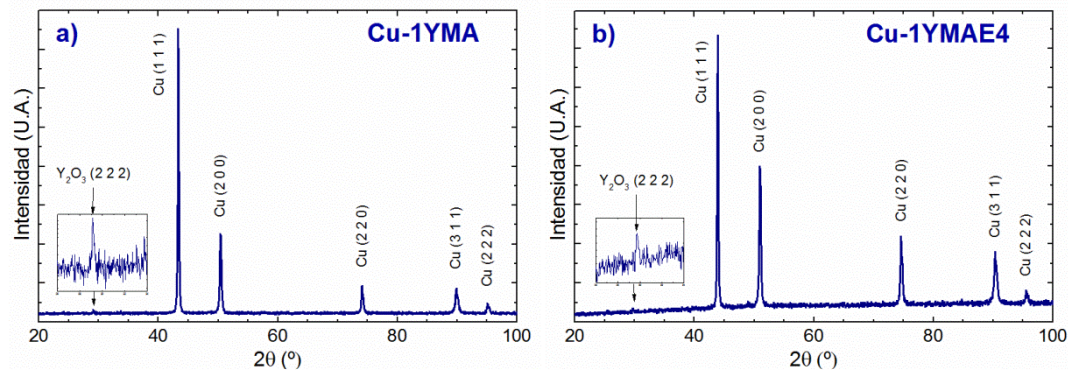


Figura 4.8 Difractogramas de rayos-X del material tras consolidación por HIP, (a) Cu-1YMA, y procesado por ECAP, (b) Cu-1YMAE4.

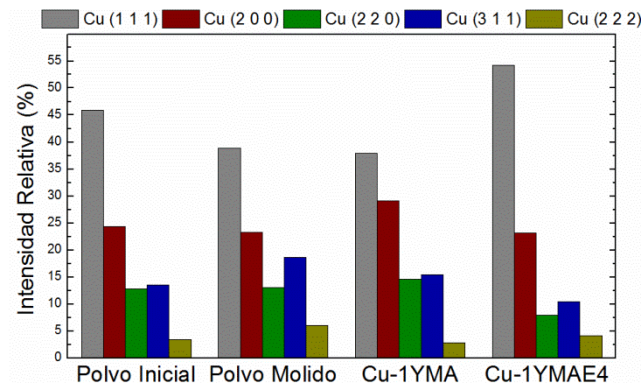


Figura 4.9 Relación de intensidades relativas tras normalización de los espectros de los picos de difracción obtenidos a partir de los difractogramas del polvo inicial mezclado, tras molido, el Cu-1YMA y el Cu-1YMAE4, este último en el plano de flujo.

La diferencia observada en la Figura 4.9 entre el polvo inicial mezclado, de geometría esferoidal, con el polvo molido puede atribuirse a que, tras la molienda el polvo presentaba un aspecto de escamas, que al ser depositadas en el portamuestras para la obtención del espectro de Rayos-X, se apilaran preferencialmente paralelas a la superficie del portamuestras. Si se comparan las relaciones de intensidades del material compactado, Cu-1YMA, con las del polvo inicial, se observa una gran similitud, indicando que la consolidación mediante HIP da lugar a un material sin apenas textura.

En la Figura 4.10, donde se muestra la microestructura del material tras consolidación, se pueden identificar las fronteras de las partículas iniciales del polvo, que tienden a apilarse.

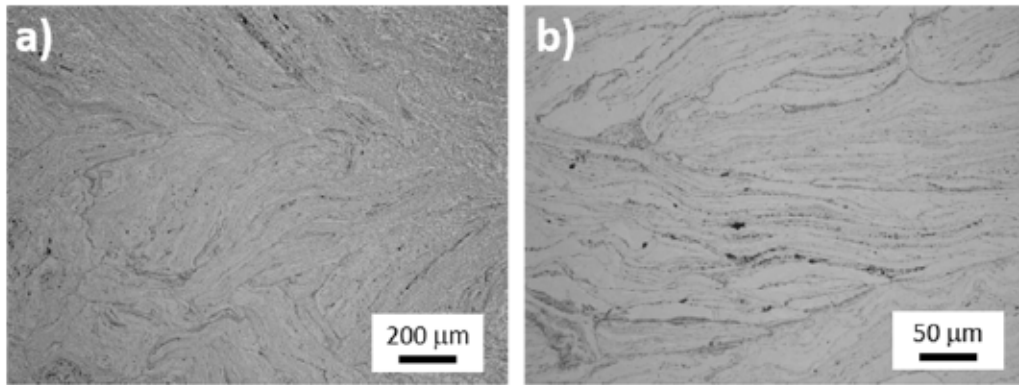


Figura 4.10 Micrografías ópticas de Cu-1YMA mostrando la microestructura a bajos aumentos. Se pueden distinguir las fronteras de las partículas del polvo molido, que tienden a apilarse.

Sin embargo, la medida experimental de las figuras de polos de Cu-1YMA tras HIP (Figura 4.11) no mostró ninguna textura significativa, siendo equivalente a la de un material con orientación cristalográfica aleatoria. Los datos experimentales se adquirieron mediante un difractómetro Siemens equipado con un goniómetro D5000 y para un ángulo azimutal dentro del intervalo $0^\circ \leq \chi \leq 80^\circ$.

La Figura 4.11 muestra la figura experimental de polos (1 1 1) tras ECAP medida en el plano de flujo perpendicular a la dirección transversal (z-TD) del procesado por ECAP. Como referencia, en la Figura 4.11 (a), se indican orientaciones cristalográficas ideales y las fibras principales producidas en un material BCC deformado mediante cizalla pura [8]. En la tabla adjunta a la Figura 4.11 de polos se indican las componentes principales de la textura ideal indicando su plano y dirección mediante el par $\{h\ k\ l\}$ - $\langle h\ k\ l \rangle$ respecto del sistema de referencia $x'y'z'$ de una deformación pura de cizalla. $\{h\ k\ l\}$ es el plano paralelo al plano y' e $\langle h\ k\ l \rangle$ es la dirección paralela al eje x' . Una simple rotación de $\phi/2$ en torno al eje z permite cambiar del sistema de referencia de cizalla al xyz del laboratorio. Tras ECAP, la textura que se observa es débil, y corresponde a la presencia de la componente C, $\{0\ 0\ 1\}$ - $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, las componentes B/\bar{B} , $(1\ \bar{1}\ 2)[1\ 1\ 0]/(\bar{1}\ 1\ \bar{2})[\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$, y A/\bar{A} components $(1\ \bar{1}\ 1)[1\ 1\ 0]/(\bar{1}\ 1\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$. Este resultado concuerda con lo encontrado por diversos autores para Cu procesado por ECAP siguiendo la misma ruta [8, 9, 10]. Sin embargo, las intensidades de las componentes observadas en la figura de polos (1 1 1) presentan una mayor dispersión respecto de la ideal para deformación por cizalla. Esto es debido al ángulo interno de 35° presente en el canal de extrusión, que hace que la deformación que experimenta el material se desvíe de una cizalla pura con la aparición de un continuo de planos de cizalla [10, 11, 12] de diversos ángulos.

Tras un tratamiento de recocido a una temperatura de 500°C durante una hora en vacío, Figura 4.11 (b), se observó la pérdida de la textura cristalográfica. Este resultado

coincide con lo observado en la literatura en donde, tras deformación plástica, un tratamiento a temperaturas superiores a 250 °C inicia los procesos de recrystalización originando una pérdida de la textura en cobre puro [13, 14].

La microestructura del material tras compactación, estudiada mediante microscopía óptica y ECCI/SEM (Electron Channeling Contrast Imaging), se muestra en la Figura 4.12; la técnica ECCI/SEM da un contraste similar al de campo oscuro en TEM [15]. Se observa que la microestructura corresponde a un material recrystalizado con granos poligonales, con un gran número de maclas y con partículas dispersas de forma esferoidal (ver las regiones con distinto contraste en gris mostradas en la Figura 4.12(b)). La diferencia de contraste entre los granos en imágenes obtenidas mediante ECCI/SEM se debe a la diferente orientación cristalográfica. En la subfigura, las regiones con diferente contraste indican desorientaciones superiores a 5°.

Las maclas se forman durante el proceso de recrystalización que experimenta el material durante la consolidación, pues se parte desde un estado en el que las partículas de polvo poseen una gran deformación plástica. Esta microestructura con una gran densidad de maclas es característica de materiales recrystalizados con una energía de falta de apilamiento media o baja. Ello se debe a que han sido sometidos a una fuerte deformación plástica y, posteriormente, a tratamientos con temperaturas de recrystalización [16, 17]. Algunos granos equiaxiales presentan fronteras con forma ondulada, típico de procesos de recrystalización dinámica en materiales sometidos a grandes esfuerzos, tal y como es el caso del proceso de compactación por HIP a grandes presiones y temperatura elevada [17] (ver Figura 4.12 (b)).

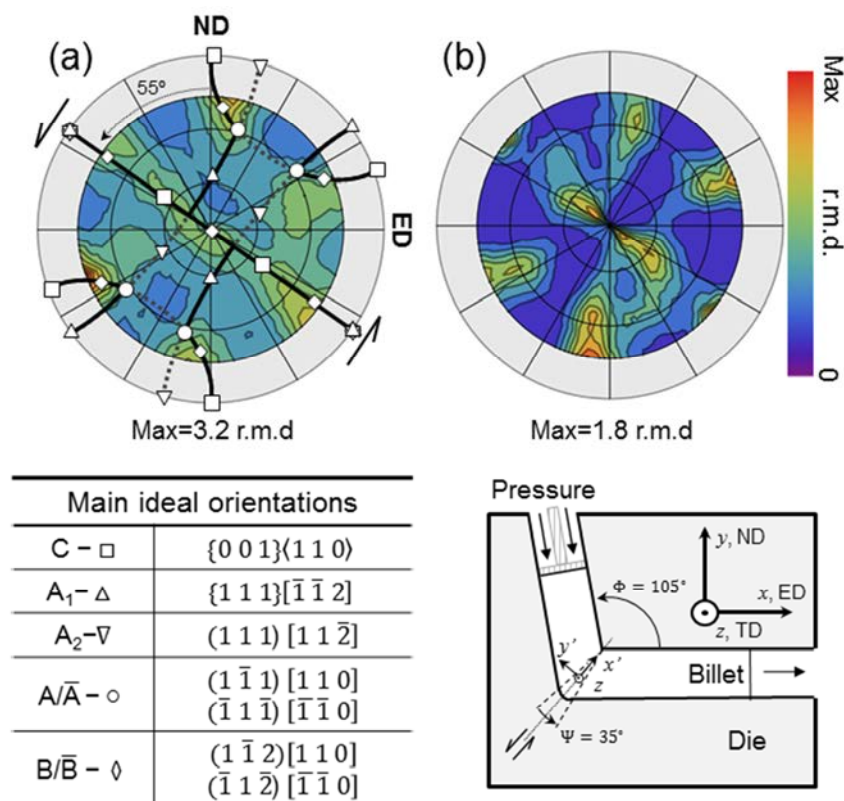


Figura 4.11 Figura de polos experimental (1 1 1): (a) tras procesado por ECAP y (b) tras recocido a 500 °C durante una hora. Las orientaciones cristalográficas ideales (símbolos) y las fibras principales (líneas gruesas negras) para un material BCC deformado por cizalla pura, se muestran en la subfigura (a) y se recogen en la tabla adjunta. La dirección normal (ND), transversal (TD) y de extrusión (ED) se representan en el esquema del sistema de procesado por ECAP utilizado.

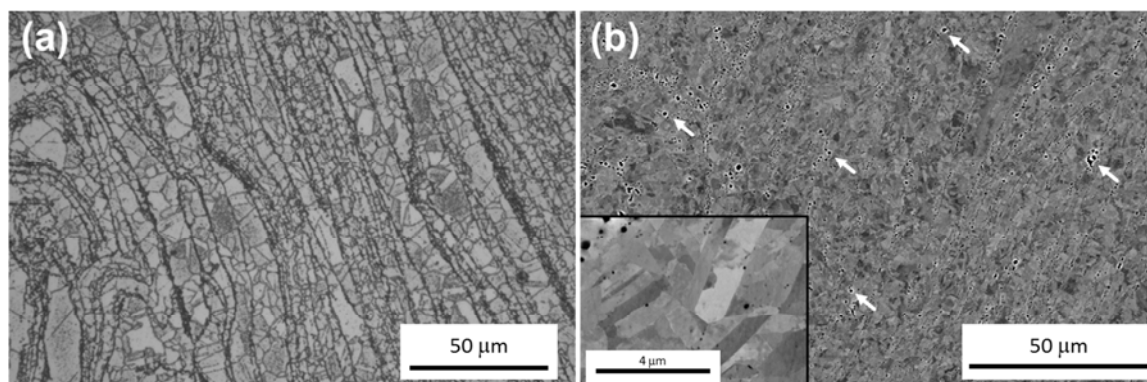


Figura 4.12 Microestructura del Cu-1YMA tras compactación por HIP. (a) Micrografía óptica tras ataque químico para revelar las fronteras de grano. (b) Micrografía BSE/SEM mostrando la microestructura del material con granos recristalizados y partículas ricas en itrio (partículas negras indicadas con flechas) dispersas en la matriz. La subfigura muestra una imagen ECCI/SEM mostrando la presencia de maclas.

En la Figura 4.12(b) y Figura 4.13(b) se puede observar la dispersión de partículas de refuerzo ricas en itrio con forma esferoidal o poliédrica. Las partículas de mayor tamaño se encuentran decorando las fronteras de los granos (Figura 4.12(b)), mientras que las

partículas pequeñas, de tamaño submicrométrico, se encuentran dispersas en el interior de los granos (Figura 4.13(b) y Figura 4.14(b)).

La Figura 4.14 muestra los espectros EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) de las partículas y de la matriz. El análisis muestra que las partículas se corresponden con óxidos de Y, algunos de ellos con la proporción Y/O equivalente a la itria. La Figura 4.15 muestra como varía la composición química entre la matriz y la partícula de refuerzo. Se puede observar que la composición de la partícula de refuerzo es homogénea y contiene itrio y oxígeno, desapareciendo la presencia de dichos elementos en la matriz de cobre.

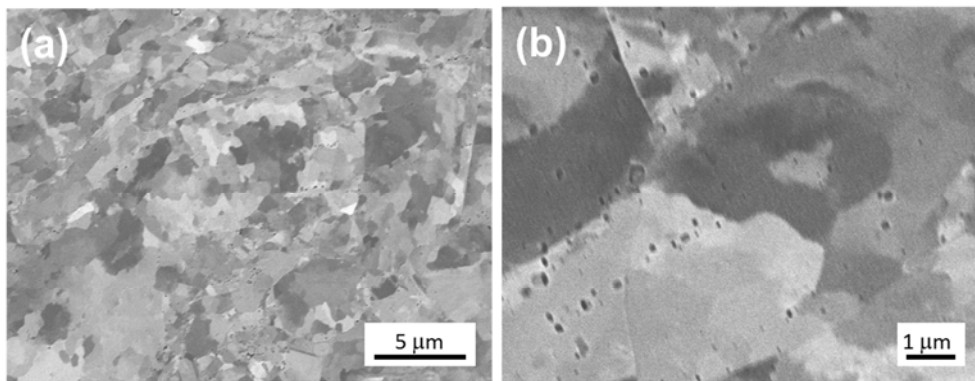


Figura 4.13 Imágenes SEM del Cu-1YMA mostrando la microestructura que se corresponde con un material recristalizado: (a) bajos aumentos y (b) a altos aumentos mostrando las partículas ricas en Y dispersas en la matriz.

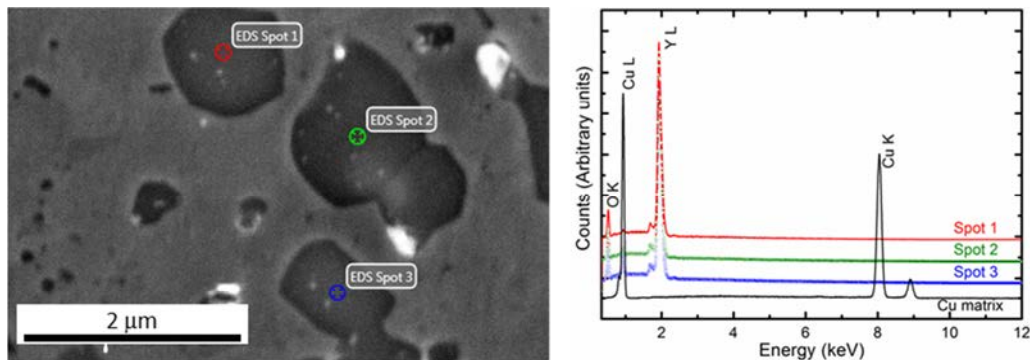


Figura 4.14 Espectros EDS de las partículas de refuerzo. Las partículas se corresponden con óxidos de itrio. Algunas de las partículas presentan una relación Y/O que se corresponde con la de la itria. Como referencia se muestra el espectro de la matriz de cobre.

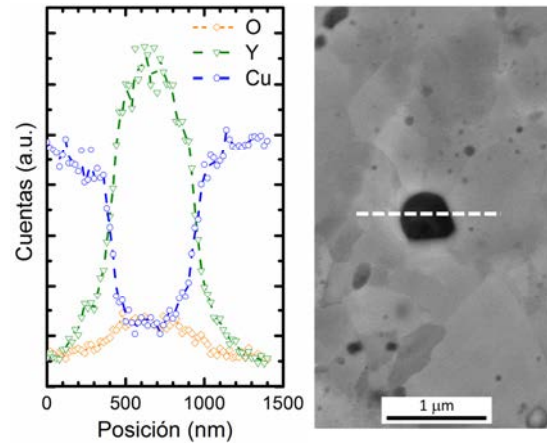


Figura 4.15 Espectros EDS de las partículas de refuerzo. El resultado muestra que se corresponden con óxidos de itrio. Algunas de las partículas presentan una relación Y/O que se corresponde con la de la itria. Como referencia se muestra el espectro de la matriz de cobre.

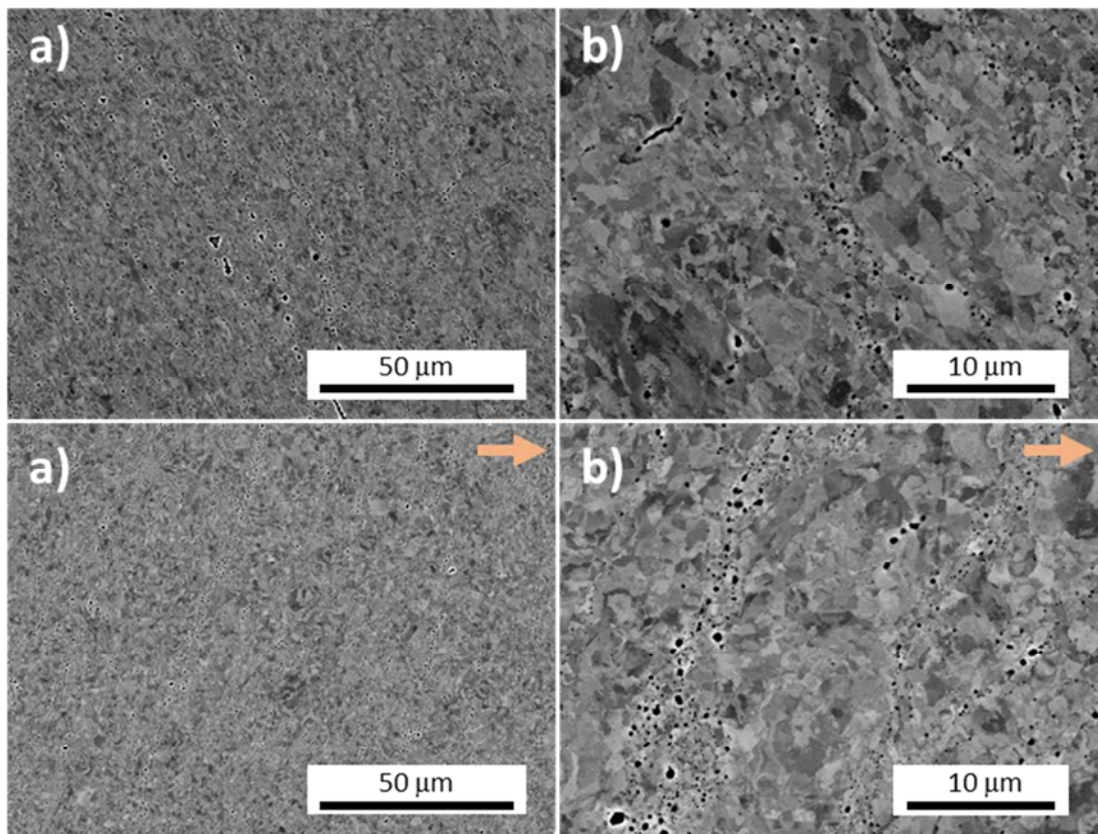


Figura 4.16 Microestructura tras ECAP obtenidas por SEM: (a-b) Sección transversal perpendicular a la dirección de extrusión x-ED y (c-d) sección longitudinal en el plano z-TD (la flecha indica la dirección de extrusión). Las micrografías muestran granos recristalizados y la presencia de una dispersión de partículas de refuerzo en contraste negro. No se observan diferencias en la microestructura entre los planos x-ED y z-TD.

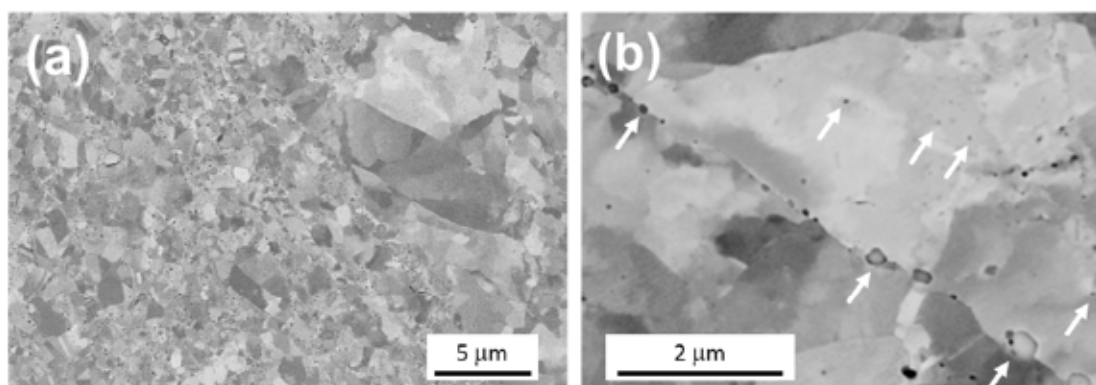


Figura 4.17 Imágenes SEM/SE en la sección longitudinal tras ECAP: (a) a bajos aumentos y (b) a altos aumentos, mostrando la presencia de partículas de óxido de itrio tanto en las fronteras de grano del cobre como en su interior (flechas blancas).

Tras la deformación inducida por el procesado mediante ECAP, el material muestra una microestructura homogénea caracterizada por granos equiáxicos y una distribución más uniforme de las partículas de refuerzo (ver Figura 4.16 y Figura 4.17). Estos granos son el resultado de los procesos de recristalización debidos a la temperatura de procesado de 350 °C, y favorecidos por el calentamiento adiabático inducido durante la deformación plástica severa. Sin embargo, se pueden observar regiones donde granos muy finos se encuentran rodeados de granos de gran tamaño, como en la Figura 4.17(a). La presencia de estos granos de gran tamaño puede atribuirse a la distribución inicial de granos del material. Tras la compactación se observaron algunos granos dispersos de tamaños de hasta ~20 μm. El procesado por ECAP no habría producido de forma eficiente el refinamiento de estos granos al acomodarse las tensiones durante la cizalla en los granos de inferior tamaño que los rodeaban. A pesar de ello, solo se observaron granos dispersos de tamaño de ~10 μm tras ECAP, mostrando que durante las etapas iniciales de ECAP, donde se produce la mayor reducción del tamaño de grano, los granos con un tamaño muy superior a la media si llegan a ser fracturados [18, 19]. No se observaron diferencias significativas en la microestructura entre las imágenes obtenidas en las secciones longitudinales, plano z-ED, y transversales, plano x-ED.

Las distribuciones del tamaño de grano se obtuvieron mediante estereología aplicando el método de Stolkovich, a partir de imágenes ECCI/SEM. En la Figura 4.19 se muestra la distribución en volumen del tamaño de grano del material tras compactación por HIP y después del procesado por ECAP. El material Cu-1YMA presenta una distribución de tamaños de grano muy heterogénea con granos de tamaño inferior a 25 μm, habiendo un 50 % de los granos con tamaños inferiores a 6 μm. Tras ECAP, el Cu-1YMAE4 no solo presenta una clara reducción del tamaño, sino que además se produce una homogenización en la distribución de los tamaños, como muestra la Figura 4.18 con una

distribución en volumen más simétrica y de menor anchura que la del Cu-1YMA. Tras ECAP, el tamaño máximo de grano es de 12 μm con un 50 % de los granos con tamaños inferiores a 2.2 μm .

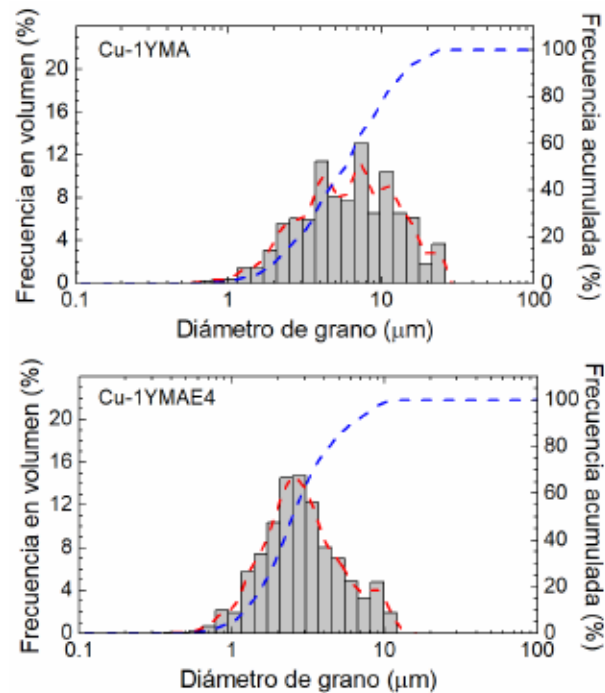


Figura 4.19 Distribución de tamaño de grano tras compactación por HIP Cu-1YMA y procesado por ECAP Cu-1YMAE4 mostrando la fracción en volumen y la frecuencia acumulada.

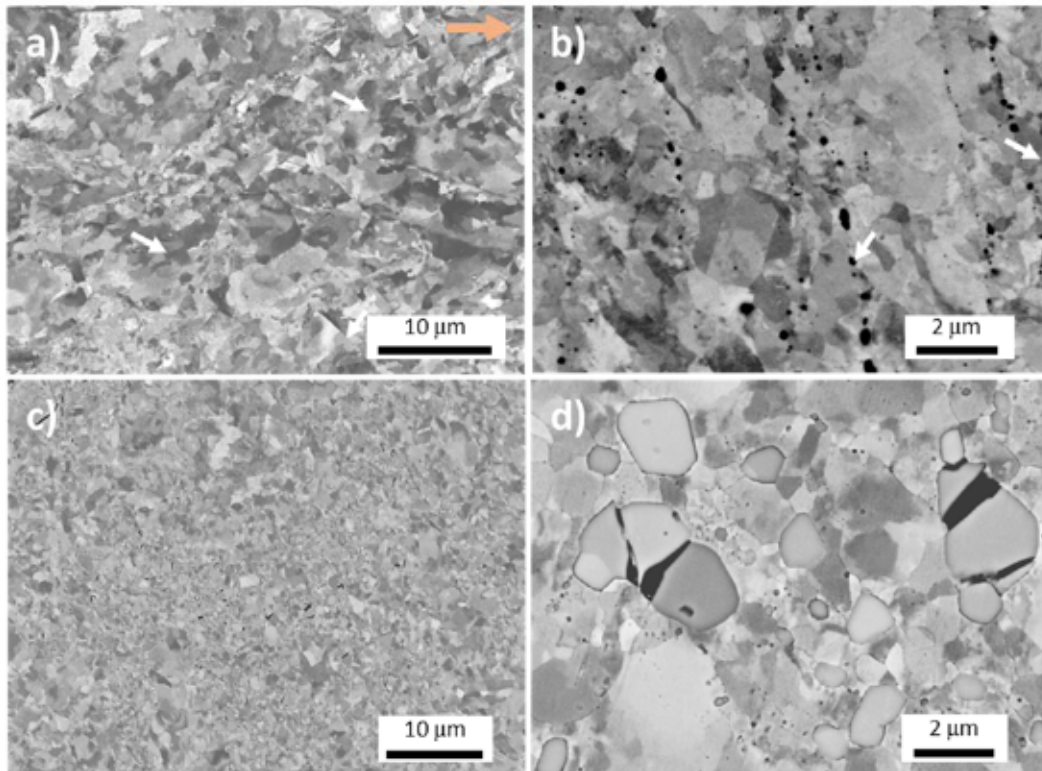


Figura 4.19 Las figuras (a) y (b) corresponden a secciones longitudinales, plano z-TD, del Cu-1YMAE4 mostrando la presencia de bandas de deformación (flechas blancas. La flecha superior indica la dirección de extrusión). En las figuras (c) y (d) se puede observar la fragmentación de las partículas de óxidos de Y de mayor tamaño tras ECAP.

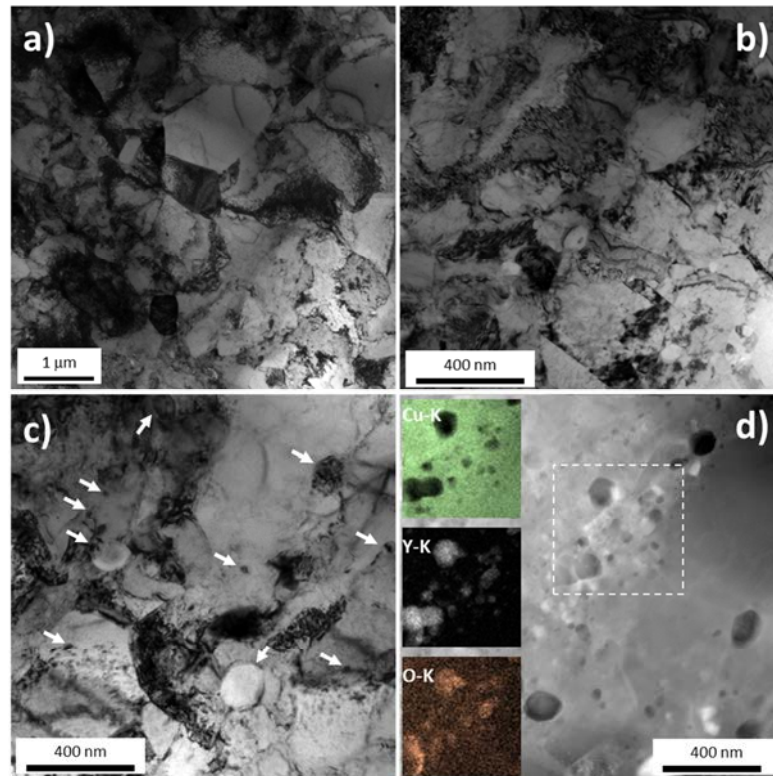


Figura 4.20 Micrografías de campo claro de TEM mostrando la microestructura del material. En las imágenes (a) y (b) se pueden observar granos recrystalizados junto a subgranos y una gran densidad de dislocaciones (c). La figura (b) muestra los precipitados y (d) su análisis mediante STEM, indicando que corresponden con óxidos de Y-O.

Un cambio importante en la microestructura tras ECAP fue la drástica reducción en la densidad de maclas, observándose solo pequeñas maclas en el interior de algunos granos (ver Figura 4.17(b)), mientras que en el material compactado la presencia de maclas es común (ver Figura 4.12(b)). Además, se observan bandas de deformación como resultado de la ruta de procesamiento B_C. Esta ruta impone una deformación compleja al rotar los planos de cizalla en cada pasada (ver Figura 4.20(a)-(b)).

Como muestra la Figura 4.19 (c)-(d), el procesado por ECAP, además de homogeneizar la distribución de las partículas de refuerzo, produce la fragmentación de las partículas de refuerzo de mayor tamaño.

En el interior de las bandas de deformación se ha producido la recrystalización de granos de tamaño submicrométrico (ver Figura 4.20). Resultados similares han sido observados en diversos estudios en cobre y aleaciones de cobre policristalinas [20, 21, 7, 22]. Además, se puede observar que la microestructura presenta granos recrystalizados junto con subgranos con una gran densidad de dislocaciones. En la Figura 4.20 (c) se indican

la presencia de algunas partículas de refuerzo. Su análisis mediante EDS/STEM indicó que corresponden a óxidos de itrio, algunos con una estequiometría que corresponde con la de la itria.

4. Cu-0.8Y

Partiendo de polvo atomizado prealeado de Cu con 0.8 %wt Y, se produjeron dos materiales: i) Cu-0.8Y obtenido por consolidación HIP de los polvos iniciales. ii) Cu-0.8YM obtenido tras consolidación por HIP de los polvos atomizados previamente molidos. Finalmente, parte de los materiales fueron procesados mediante ECAP siguiendo la ruta B_C.

4.1 Cu-0.8Y

Se obtuvieron difractogramas de rayos-X de todos los materiales como se muestra en la Figura 4.21, Figura 4.22 y Figura 4.23. No se observó la presencia de óxidos de cobre, pudiéndose asociar todos los picos de difracción al Cu. Aunque en los difractogramas de rayos-X, tanto del polvo atomizado como el obtenido tras molienda, se observó algún pico de difracción muy poco intenso correspondiente a compuestos de itrio, estos no se observaron en el material consolidado, posiblemente debido al bajo contenido de itrio y a su buena dispersión en la matriz de cobre.

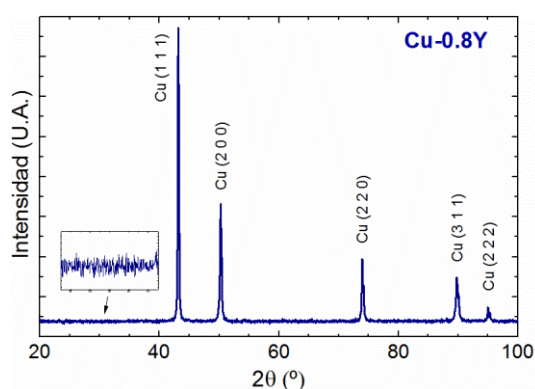


Figura 4.21 Difractograma de rayos-X de Cu-0.8Y. No se observa el pico de difracción asociado a la itria que se observó en el polvo de partida (ver recuadro)

Al comparar los difractogramas obtenidos para el polvo de partida con los de los materiales consolidados y tras procesado ECAP, se observaron las mismas diferencias que las ya discutidas para el Cu-1Y. Como muestra la Figura 4.24, las intensidades relativas de los picos de difracción tras compactación, Cu-1Y y Cu-1YM, no muestran diferencias significativas respecto del polvo inicial, indicando que el material no tiene textura cristalográfica.

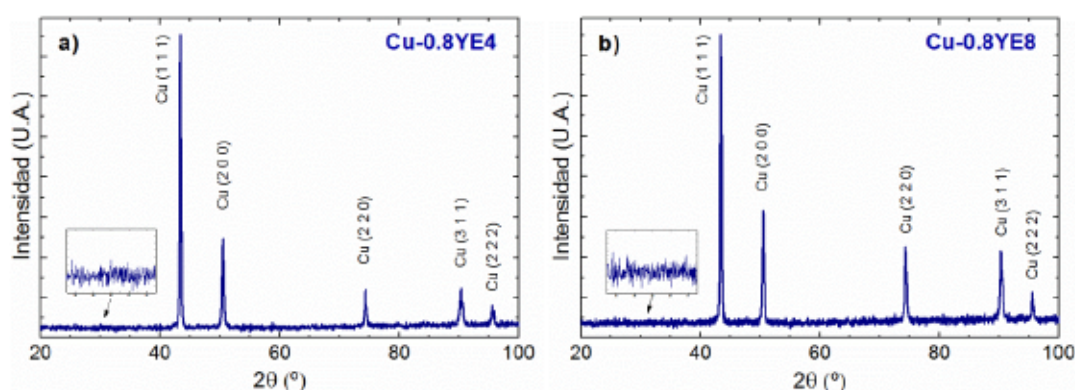


Figura 4.22 Difractogramas obtenidos para el Cu-0.8Y tras ser procesado por ECAP siguiendo la ruta B_C tras cuatro, Cu-0.8YE4, y ocho extrusiones, Cu-0.8YE8.

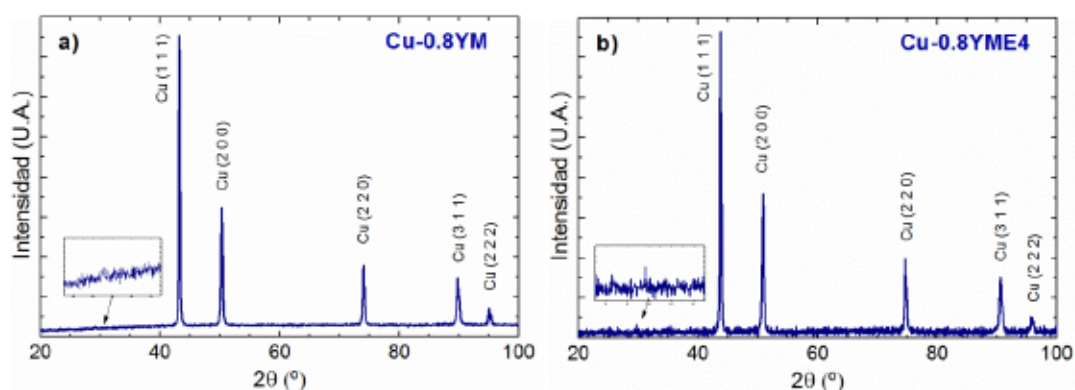


Figura 4.23 Difractogramas obtenidos para el polvo compactado tras molienda, Cu-0.8YM, y tras ser procesado por ECAP siguiendo la ruta B_C tras cuatro extrusiones, Cu-0.8YE4.

Tras el procesado por ECAP, se pueden observar pequeñas variaciones en las intensidades relativas, que indican la presencia de cierta textura cristalográfica tras ECAP. Esta textura débil fue confirmada mediante la medida de las figuras de polos, obteniéndose, en todos los casos, un resultado equivalente al ya mostrado en la Figura 4.11, indicando una textura débil tanto para el Cu-0.8YE4 como para Cu-0.8YE8 y Cu-0.8YME4, característica del procesado ECAP siguiendo la ruta B_C [23, 24, 25, 26, 27]. No se observaron diferencias significativas en la intensidad de la textura entre los materiales procesados cuatro u ocho pasadas por la ruta B_C debido a dos factores: a) La deformación producida tras $2^{4 \times N}$ pasadas en planos de cizalla que rotan 90° minimiza la textura cristalográfica y b) aunque los modelos sencillos predicen que la deformación acumulada aumenta con el número de pasadas, ésta se encuentra limitada por los procesos de recuperación y recristalización dinámica que tienen lugar pues el proceso se lleva a cabo a 350°C ; además, ello se ve incrementado por el calentamiento adiabático del material durante la deformación plástica. Estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores en cobre procesado por ECAP siguiendo una ruta equivalente [27, 7].

La Figura 4.25, ofrece una primera inspección mediante microscopía SEM, sobre una muestra atacada de Cu-08Y donde se identifican claramente tanto los bordes de las partículas iniciales del polvo antes del HIP, como las partículas ricas en itrio que se formaron tras la consolidación.

La Figura 4.26 (a)-(b) muestra la microestructura tras consolidación, que se caracteriza por ser muy homogénea que consiste en una estructura de granos equiaxiales recristalizados con una dispersión de partículas de refuerzo. En la Figura 4.26(b) se observan las fronteras de grano reveladas tras un ataque químico. A partir del análisis de imágenes similares se ha calculado la distribución en volumen del tamaño de grano mediante el método de Jhonson-Saltykoy modificado [1, 2], la cual se muestra en la Figura 4.28. Se puede observar que la distribución se ajusta a una distribución normal-logarítmica característica de un material recristalizado [28, 29]. El tamaño medio de grano estimado es de $\sim 5 \mu\text{m}$.

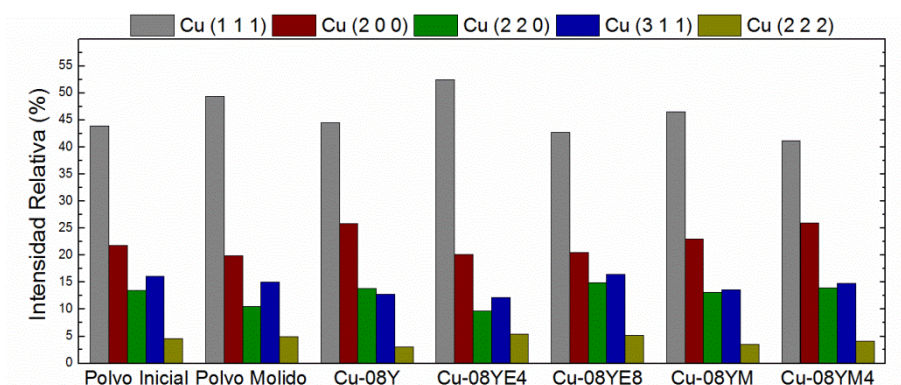


Figura 4.24 Relación de intensidades relativas de los picos obtenidos a partir de los difractogramas.

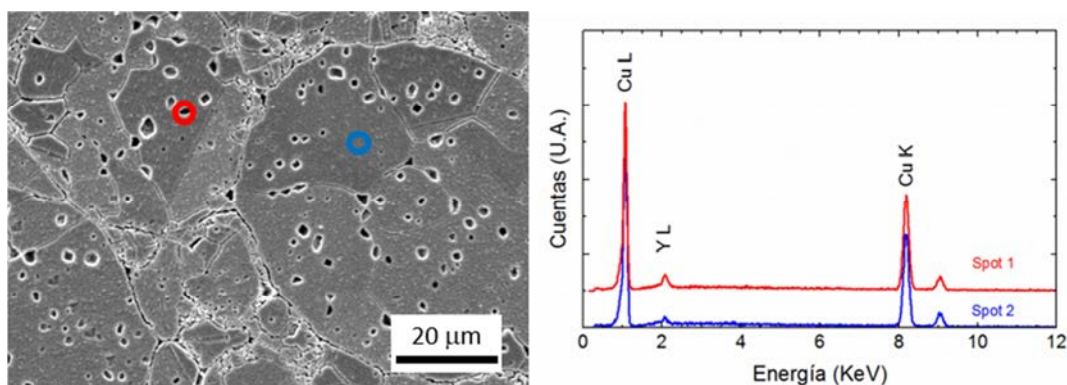


Figura 4.25 Micrografía SEM-BSE tras un leve ataque químico para resaltar las fronteras de grano. Asociado a esta imagen se presentan los espectros EDS.

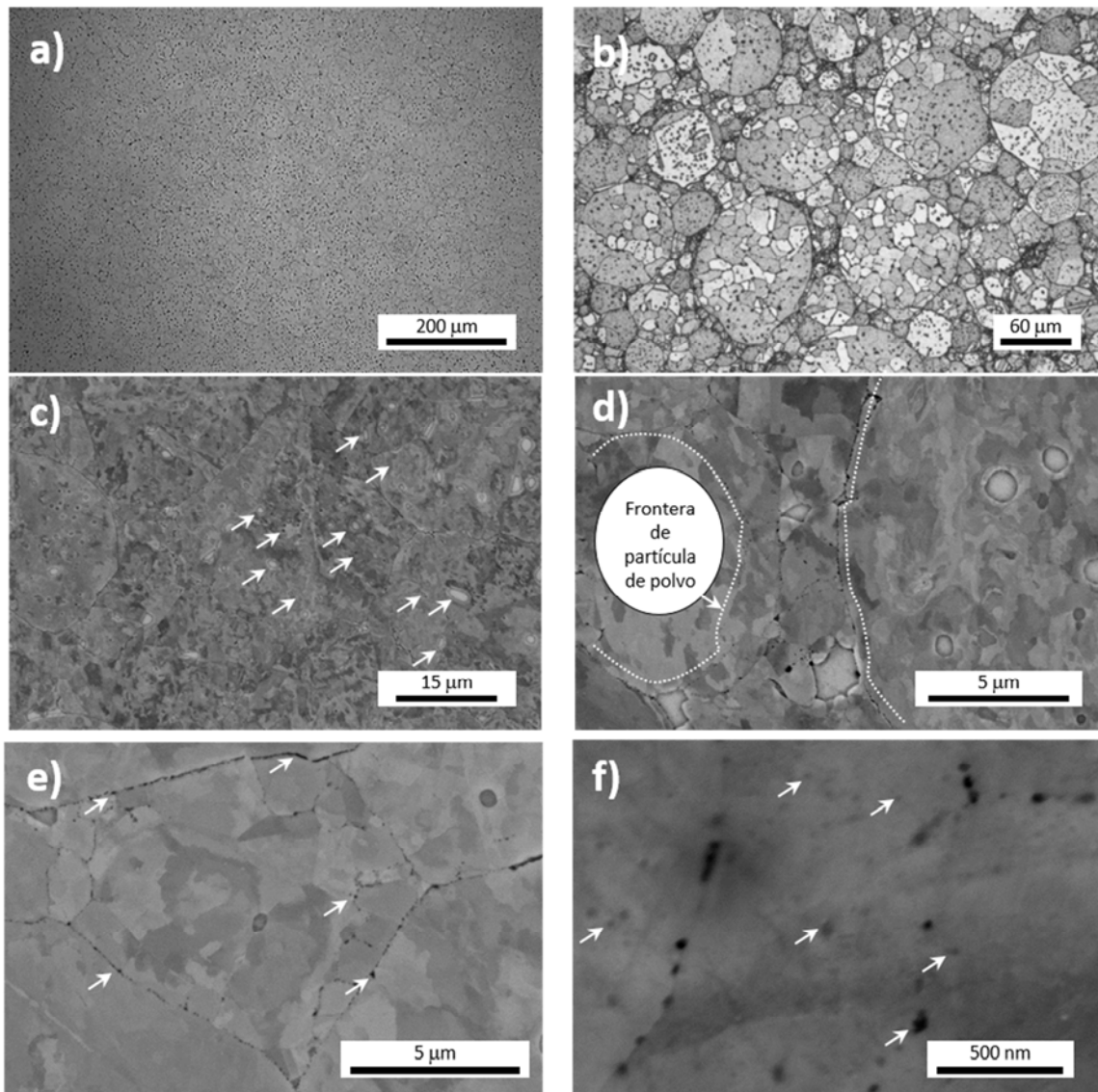


Figura 4.26 Microestructura del Cu-08Y tras compactación. (a)-(b) Imágenes ópticas mostrando la microestructura general. (c) Imágenes SEM, las flechas indican algunas de las partículas grandes en la matriz de Cu. (d-e) Imagen SEM/BSE donde se pueden observar que las fronteras de las partículas del polvo inicial (línea a trazos) se encuentran decoradas por pequeñas partículas, algunas de las cuales se señalan mediante flechas. (f) Imagen SEM/BSE a altos aumentos mostrando la presencia de pequeñas partículas en el interior de la matriz.

A pesar de mostrar una microestructura recrystalizada, se pueden identificar las fronteras de las partículas iniciales del polvo atomizado en el material compactado con su característica forma esferoidal Figura 4.26 (c)-(e)). La mayor diferencia respecto al polvo inicial, es que los granos han experimentado un crecimiento respecto al observado en la microestructura del polvo atomizado.

En las imágenes de SEM obtenidas tanto mediante electrones secundarios como retrodispersados, se observa la presencia de una gran cantidad de partículas de refuerzo, que pueden clasificarse en tres tipos. El primer tipo son partículas con forma esferoidal que se encuentran en el interior de los granos y que presentan una

distribución normal-logarítmica con tamaño medio de $(0.92 \pm 0.05) \mu\text{m}$ (Figura 4.26 (b)-(e)). El segundo tipo correspondería a pequeñas partículas de tamaño submicrométrico que se encuentran decorando las fronteras de grano y especialmente en las fronteras de las partículas de polvo de partida Figura 4.26 (d)-(f)). Por último, se puede observar la presencia de partículas de muy pequeño tamaño en el interior de la matriz de Cu (Figura 4.26 (f)).

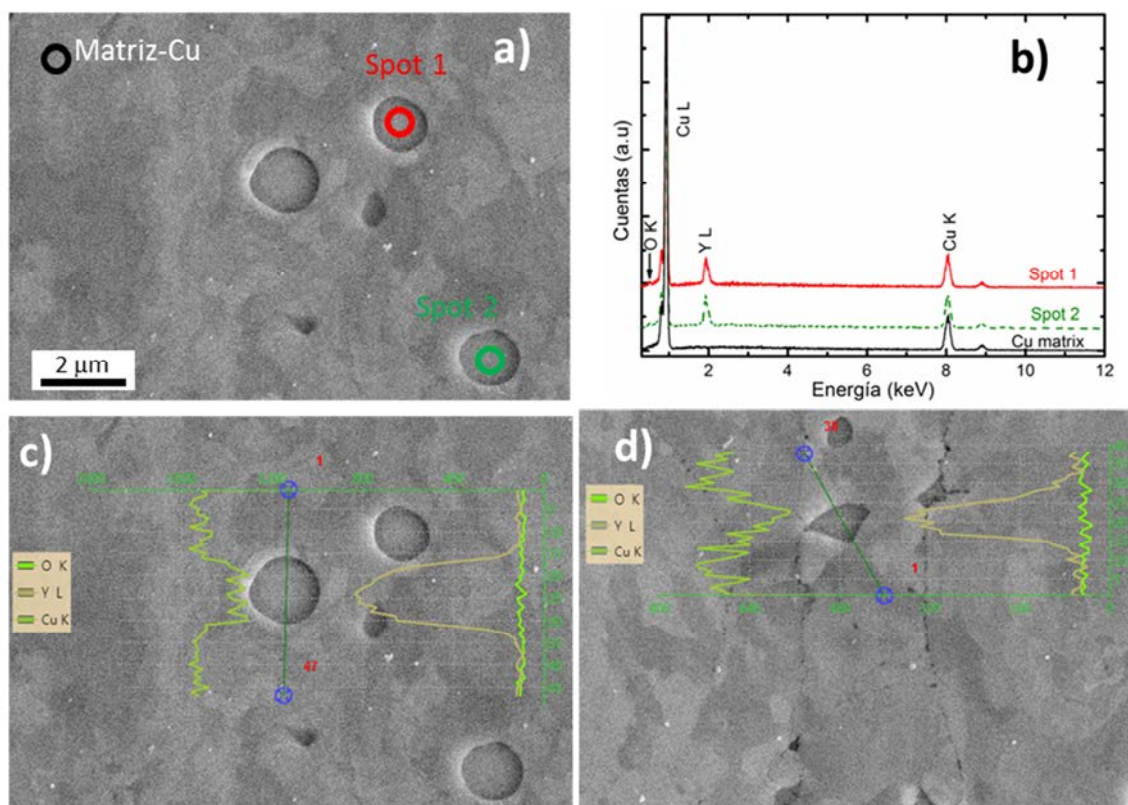


Figura 4.27 Micrografía SEM-BSE En la imagen se muestran los espectros EDS tomados en diferentes partículas, (a) y (b), así como la variación del contenido elemental a lo largo de una línea para dos partículas (c) y (d). Se puede observar que los espectros EDS son iguales para las distintas partículas. El espectro EDS de la matriz de Cu se muestra por referencia (b).

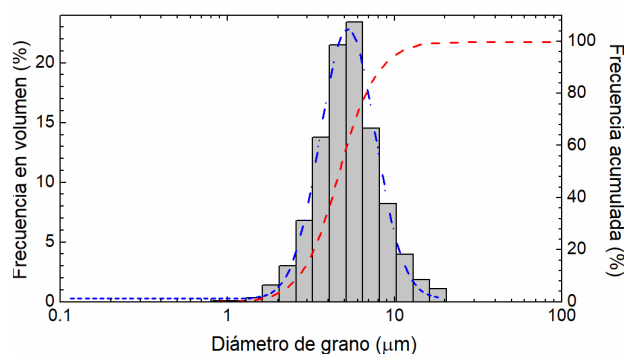


Figura 4.28 Distribución de tamaño de grano del Cu-0.8Y. La distribución coincide con la distribución normal logarítmica esperada para un material recrystallizado (línea a trazos color azul). La frecuencia acumulada se muestra mediante una línea continua de color rojo.

El análisis de EDS de las partículas se muestra en la Figura 4.27. Se observa que las partículas grandes tienen una composición muy similar y homogénea. El análisis cuantitativo de los espectros EDS dio como resultado un contenido atómico elemental en todas las partículas analizadas de: ~90-85 % Cu, ~10-8 %Y y ~5 % Y. Este resultado contrasta con el observado para los materiales obtenidos a partir de molienda de Cu e Y elementales, donde las partículas observadas se correspondían con óxidos de Y.

4.2 Cu-0.8Y Ecapeado

En la Figura 4.29 se muestra la microestructuras de los materiales tras ser procesados por ECAP a 4 extrusiones, Cu-0.8YE4, y en la Figura 4.32 para 8 extrusiones, Cu-0.8YE8. En ambos casos se observa una microestructura muy homogénea tanto en la sección longitudinal (plano z-TD) como en la transversal (plano x-ED); cabe resaltar que ya no se pueden identificarse las fronteras de las partículas del polvo de partida, como sucede en Cu-0.8Y tras la consolidación. Aunque en las imágenes de las secciones longitudinales a bajos aumentos Figura 4.29 (a-b) puede observarse una aparente textura metalográfica en la dirección aproximada del plano de cizalla, la microestructura corresponde a granos recristalizados con forma equiáxica, tanto en los planos longitudinales como en los transversales (ver Figura 4.29(c-e) y Figura 4.32(c-e)). La dispersión de partículas presenta un aspecto más homogéneo y los análisis realizados mediante EDS no muestran cambios significativos en la composición de las partículas más grandes ricas en Y.

La Figura 4.31 muestra la distribución del tamaño de grano calculada para las secciones longitudinal y transversal. No se encuentran diferencias significativas entre ambas, obteniéndose un tamaño medio de grano de $(1.1 \pm 0.3) \mu\text{m}$ y $(1.2 \pm 0.4) \mu\text{m}$ en las secciones longitudinales y transversales, respectivamente. En ambos casos, la distribución del tamaño de grano se ajusta a una distribución normal-logarítmica característica de un material recristalizado.

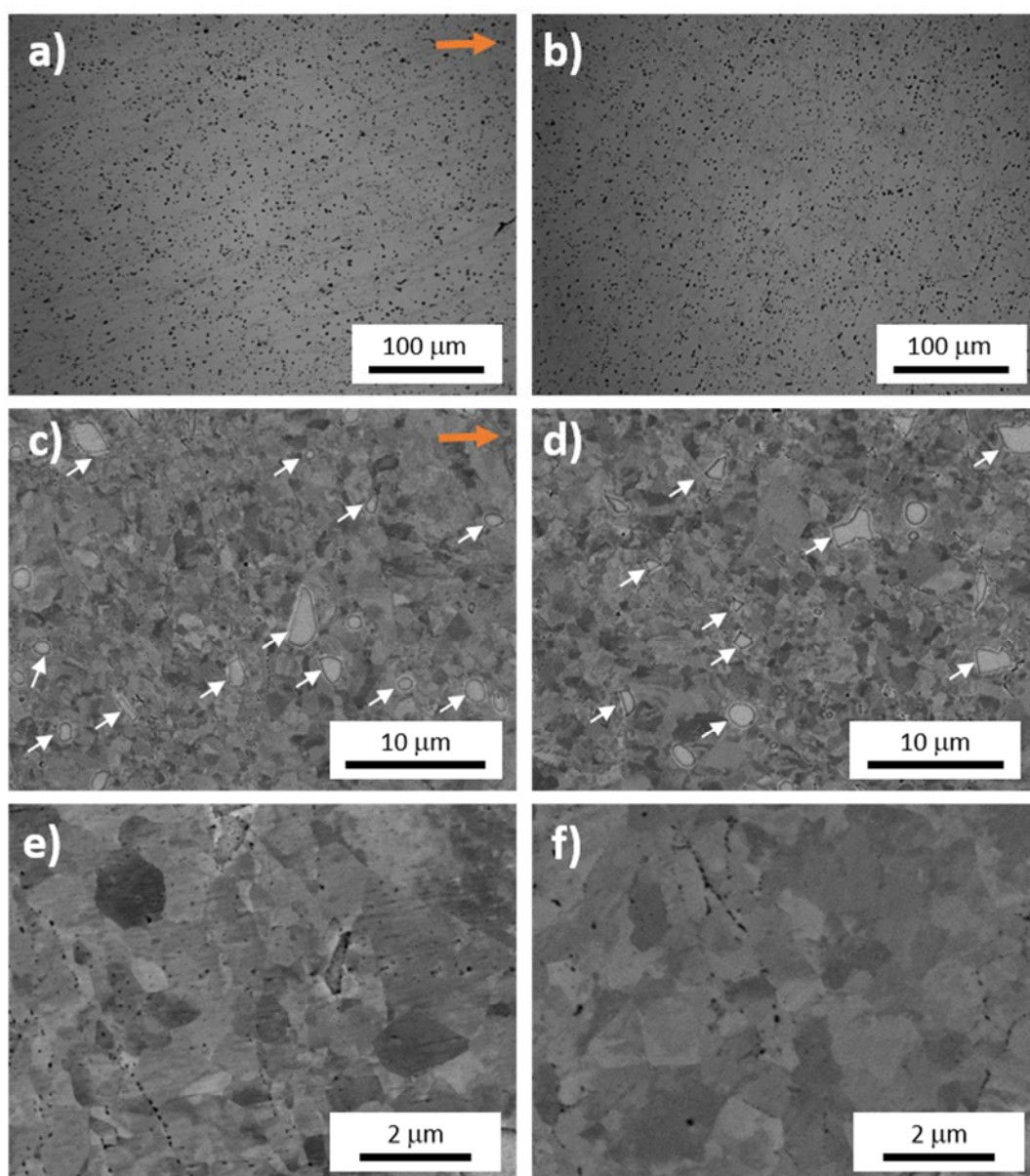


Figura 4.29 Microestructura del Cu-0.8Y procesado por ECAP tras cuatro pasadas siguiendo la ruta B_C (Cu-0.8YE4). (a)-(b) Imágenes de microscopía óptica en la que se observa una microestructura muy homogénea tanto para el plano longitudinal (z-TD) como para el transversal (x-ED). (c)-(f) Imágenes SEM en las que se observan claramente la presencia de una distribución de partículas ricas en Y de grande y pequeño tamaño, algunas de ellas señaladas con flechas. En las imágenes SEM (e) y (f) se puede observar los granos equiaxiales de pequeño tamaño. Las imágenes (a), (c) y (e) corresponden al plano longitudinal, z-TD, mientras que (b), (d) y (f) corresponden con el plano transversal, x-ED.

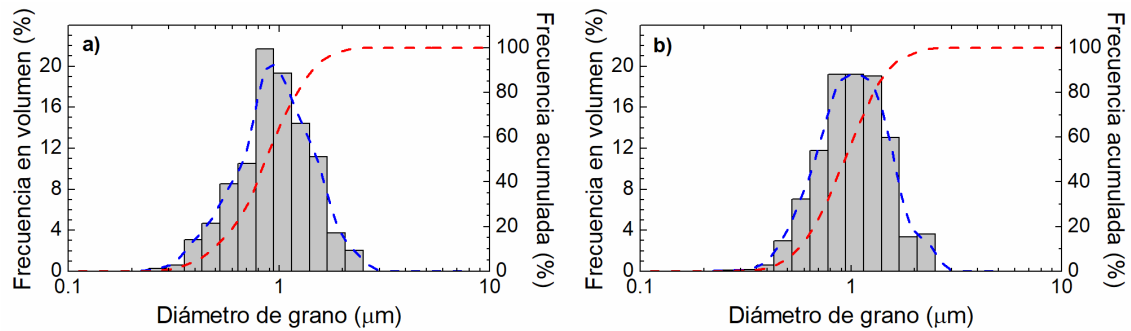


Figura 4.30 Distribución del tamaño de grano de Cu-0.8YE4 en la sección longitudinal (a) y transversal (b). La distribución coincide con la distribución normal logarítmica de un material recrystallizado (línea de trazos de color azul). La frecuencia acumulada se muestra mediante una línea discontinua de color rojo.

Este resultado es consistente con las medidas de difracción de Rayos-X ya analizadas, y confirman que la temperatura a la que se ha realizado el ECAP, junto con el calentamiento adiabático durante la deformación plástica, favorecen la recrystalización dinámica del material [30, 31, 21, 7].

Por último, se describe la microestructura del material Cu-0.8YE8 que ha sido procesado por ECAP, ocho pasadas siguiendo la ruta B_C.

La distribución volumétrica del tamaño de grano se muestra en la Figura 4.31; no se observan diferencias significativas entre la sección longitudinal y transversal, siendo el tamaño medio de grano de $(0.9 \pm 0.3) \mu\text{m}$. Al igual que en los materiales anteriores, la distribución del tamaño de grano sigue una distribución normal-logarítmica, característica de materiales recrystallizados.

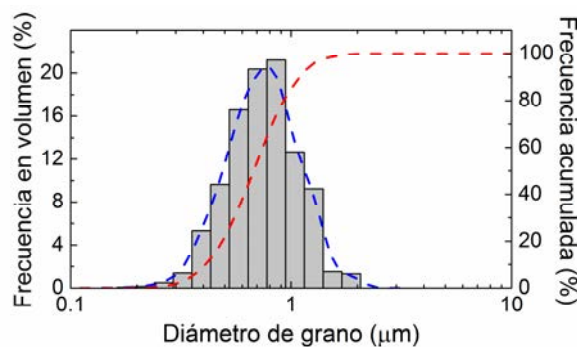


Figura 4.31 Distribución del tamaño de grano de Cu-0.8YE8 en la sección longitudinal. La distribución coincide con la distribución normal logarítmica esperada para un material recrystallizado (línea a trazos de color azul). La frecuencia acumulada se representa mediante una línea discontinua de color rojo.

En la Figura 4.32 se observa que su microestructura es muy similar a la del Cu-0.8YE, procesado cuatro pasadas. Ésta consiste en una microestructura muy homogénea (Figura 4.32 (a-b)), que no presenta diferencias significativas entre las secciones longitudinales y transversales. La microestructura está formada por granos equiaxiales de pequeño tamaño, de aspecto muy similar en las secciones longitudinal y transversal

(Figura 4.32 (e) y (f)). En las Figura 4.32 (c-f) se aprecia la distribución de partículas ricas en itrio, tanto de tamaño micrométrico como submicrométrico. Tras ocho pasadas ya no se distinguen las antiguas fronteras de las partículas iniciales de polvo y que se encontraban decoradas por partículas.

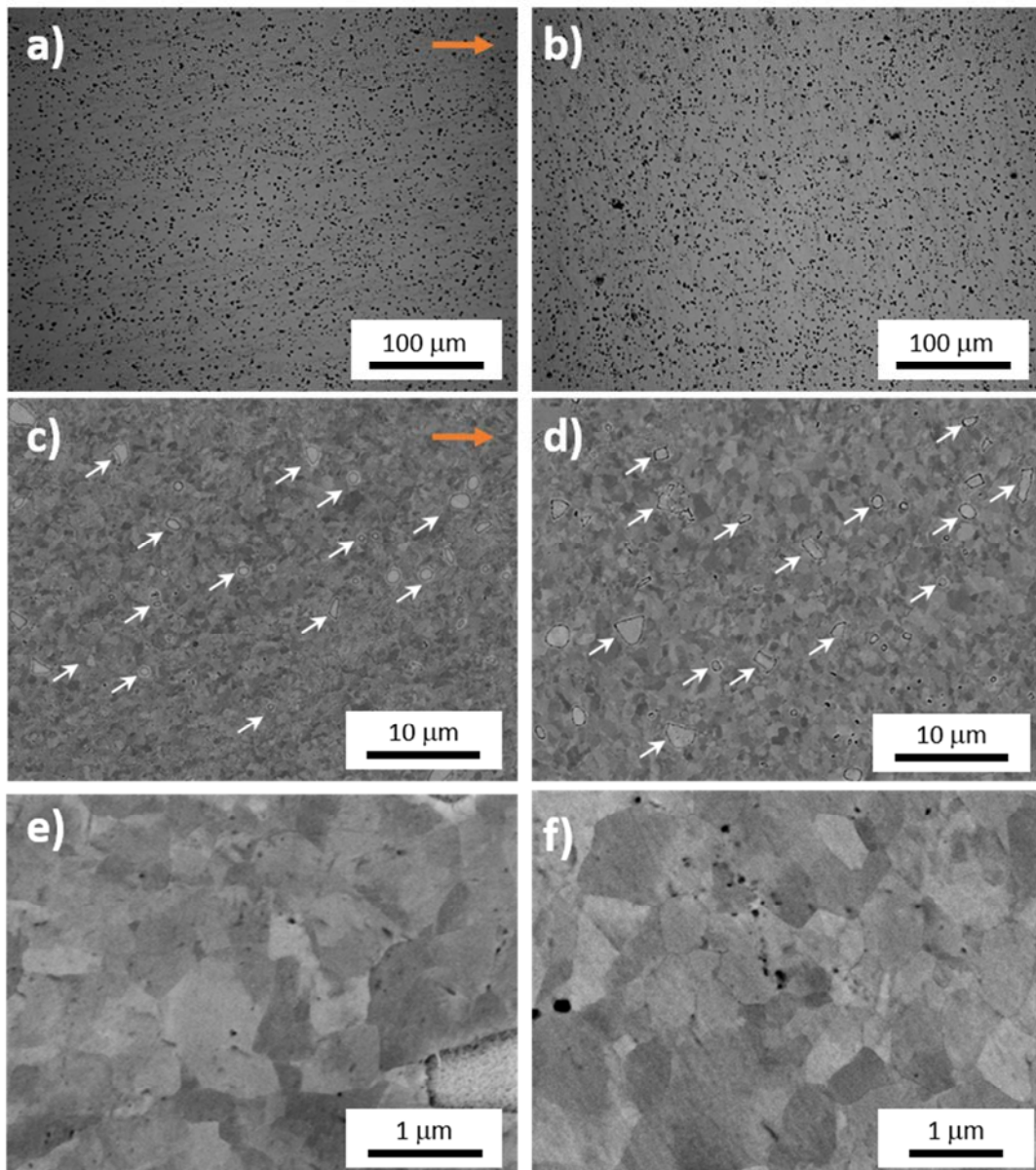


Figura 4.32 Microestructura del Cu-0.8Y tras procesado por ECAP, ocho pasadas siguiendo la ruta B_C (Cu-0.8YE4). (a)-(b) Imágenes de microscopía óptica en las que se observa una microestructura muy homogénea tanto para el plano longitudinal (z-TD) como para el transversal (x-ED). (c)-(f) Imágenes SEM en las que se observa la presencia de partículas ricas en Y tanto de tamaños grandes como pequeñas, algunas de ellas señaladas con flechas. En las imágenes SEM (e) y (f) se puede observar que la microestructura consiste en granos equiaxiales de pequeño tamaño. Las imágenes (a), (c) y (e) corresponden al plano longitudinal, z-TD, mientras que (b), (d) y (f) corresponden con el plano transversal, x-ED.

5. Cu-0.8YM

5.1 Cu-0.8YM Sin ECAP

La microestructura de Cu-0.8YM obtenido por compactación y sinterizado por HIP del polvo atomizado tras molienda se muestra en la Figura 4.33. En las imágenes de microscopía óptica, Figura 4.33 (a-b), se puede apreciar la frontera de las partículas iniciales del polvo molido de Cu-0.8Y con forma de escamas; las partículas ricas en itrio aparecen en contraste negro solo visibles para tamaños micrométricos. Su aspecto es similar al del Cu-1YMA, aunque la microestructura presenta una mayor homogeneidad.

La Figura 4.33 (c-d), que se corresponde con una imagen ECCI/SEM, revela que la microestructura está formada granos recrystalizados y subgranos, muchos de ellos con maclas. Además se puede observar la presencia de partículas tanto de tamaño micrométrico como submicrométrico dispersas en la matriz. A diferencia de lo observado en Cu-0.8Y, las partículas de gran tamaño ya no presentan un aspecto esférico, sino que tienen forma irregular. Las partículas submicrométricas se encuentran tanto decorando la frontera de los granos como en el interior de la matriz de cobre, donde son de menor tamaño y muestran una forma esférica (Figura 4.33 (e-f)).

Por otra parte, los espectros EDS de las partículas se muestran en la Figura 4.34. De este análisis cuantitativo de los espectros EDS se obtuvo un contenido atómico elemental similar en todas las partículas analizadas de: ~80 % Cu, ~9 %Y y 11 % O. El contenido de oxígeno es muy superior al encontrado en las partículas del Cu-0.8Y, lo que indica que durante el proceso de molido, al ser éste muy energético y producirse una inevitable introducción de cierto contenido de oxígeno, se ha originado la formación de óxidos de itrio.

Finalmente, la distribución del tamaño de grano se muestra en la Figura 4.35. Se observa que la distribución no es completamente simétrica, desviándose de una distribución normal-logarítmica debido a la presencia de una cantidad importante de subgranos en el material. El valor medio del tamaño de grano es de ~4.1 μm , inferior al de ~5 μm que presentaba el Cu-0.8Y obtenido sin molienda.

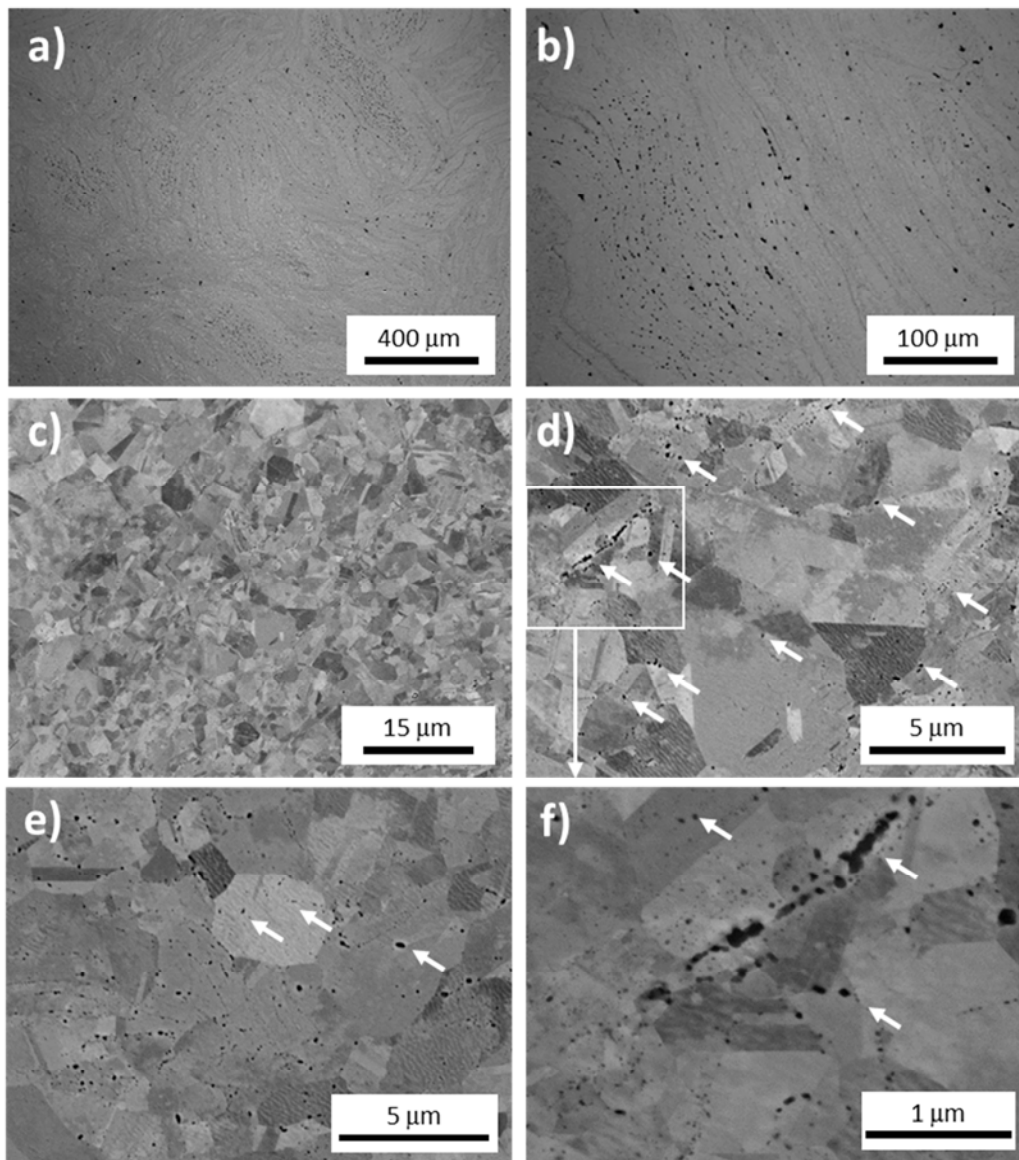


Figura 4.33 Microestructura de Cu-0.8YM tras procesado por ECAP, cuatro pasadas siguiendo la ruta B_C (Cu-08YE4). (a) y (b) imágenes de microscopía óptica en las que se observa una microestructura muy homogénea tanto para el plano longitudinal (z-TD) como para el transversal (x-ED) respectivamente. (c)-(g) Imágenes SEM donde se observa una microestructura muy homogénea formada por granos equiaxiales y la presencia de algunas partículas de refuerzo de tamaño variable (partículas en contraste negro). En las imágenes (c), (e) y (f) en el plano longitudinal se puede observar la presencia de algunas bandas de deformación en la dirección del plano de cizalla, dentro de las cuales se aprecian pequeños granos recristalizados. En la imagen SEM/BSE (g) se puede apreciar una gran densidad de pequeñas partículas ricas en Y.

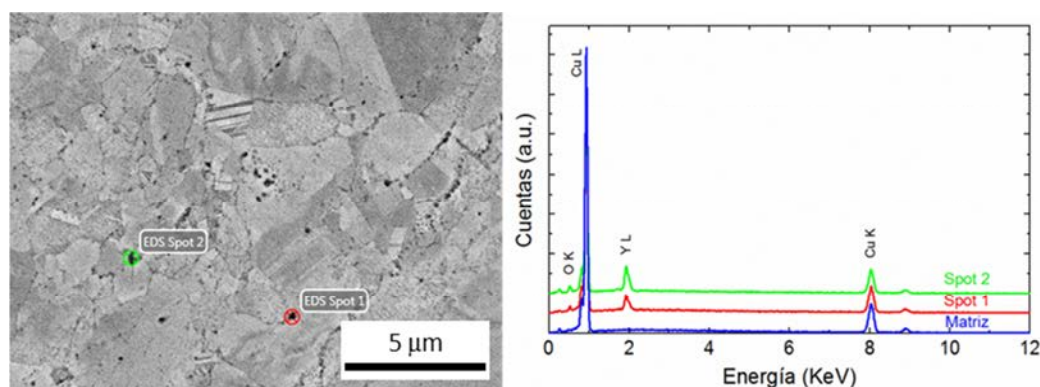


Figura 4.34 Micrografía SEM de Cu-0.8YM acompañada de los espectros EDS obtenidos.

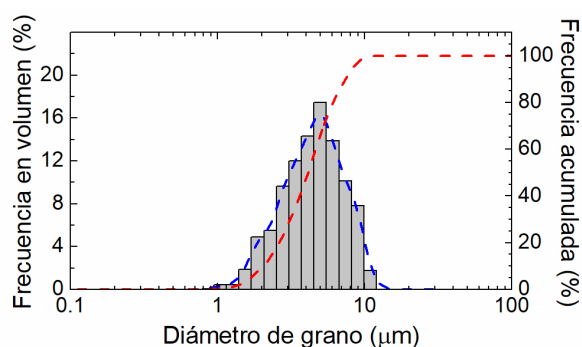


Figura 4.35 Distribución de tamaño de grano del Cu-0.8YM. Por comparación, se muestra la distribución normal-logarítmica obtenida para Cu-08Y (línea a trazos color azul). La frecuencia acumulada se muestra en línea discontinua de color rojo.

5.2 Cu-0.8YM con ECAP

Tras procesar por ECAP, mediante cuatro pasadas, la microestructura del material cambia sustancialmente. En la Figura 4.36 se muestra la microestructura de Cu-0.8YME tanto en el plano longitudinal (z-TD) como en el transversal (x-ED), que consiste en granos equiaxiales homogéneamente distribuidos. Cabe destacar la ausencia prácticamente total de maclas, en contraste con el material sin ECAP. El tamaño, geometría y distribución de los granos son muy similares en los planos longitudinal y transversal, como muestran las Figura 4.36 (c-f).

La Figura 4.37 muestra la distribución del tamaño de grano calculada a partir de imágenes de las secciones longitudinal y transversal. No se encuentran diferencias significativas entre ambas, obteniéndose un tamaño medio de grano de $(0.9 \pm 0.4) \mu\text{m}$ y $(0.7 \pm 0.3) \mu\text{m}$ para las secciones longitudinales y transversales, respectivamente. Como se aprecia en la Figura 4.37, la distribución del tamaño de grano se ajusta a una distribución normal-logarítmica típica de un material recrystalizado. Este comportamiento coincide con lo observado hasta ahora en las otras aleaciones, confirmando la presencia de recrystalización dinámica durante el proceso ECAP.

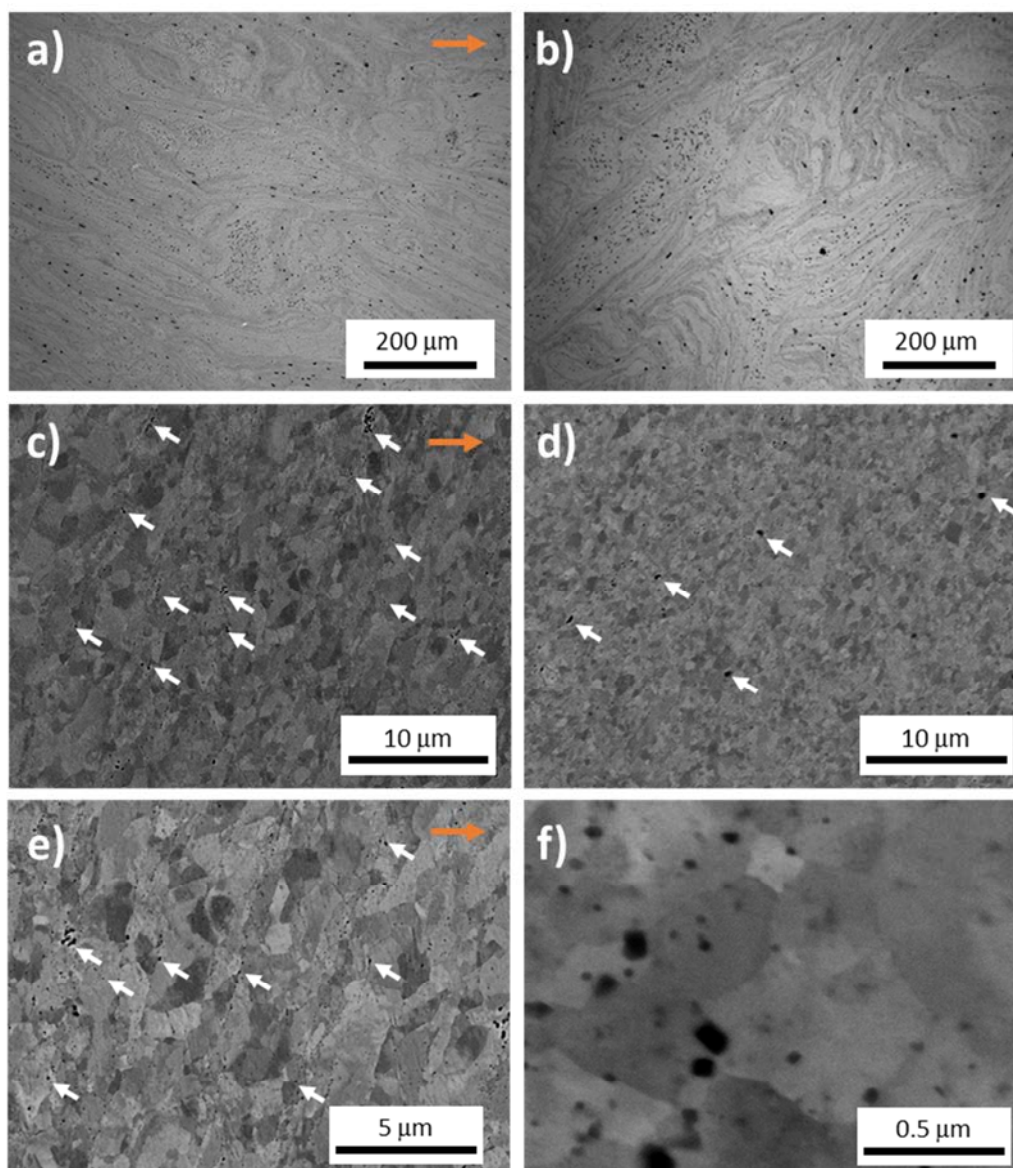


Figura 4.36 Microestructura de Cu-08YME4. (a) y (b) imágenes de microscopía óptica en las que se observa una microestructura muy homogénea tanto para el plano longitudinal (z-TD) como para el transversal (x-ED) respectivamente. (c)-(f) Imágenes SEM donde se observa una microestructura muy homogénea formada por granos equiáxicos y la presencia de algunas partículas de refuerzo de tamaño variable (partículas en contraste negro). En las imágenes (c) y (e) en el plano longitudinal se puede observar la presencia de algunas bandas de deformación en la dirección del plano de cizalla, dentro de las cuales se aprecian pequeños granos recrystalizados. En la imagen SEM/BSE (f) se puede apreciar una gran densidad de partículas nanométricas ricas en Y.

Si comparamos con el material Cu-0.8YM inicial, el procesado ECAP ha producido un gran refinamiento del grano, pasando de un tamaño de 4-5 μm a un tamaño en torno a 0.9 μm . Es importante destacar que debido a la temperatura de procesado ECAP, 350 $^{\circ}\text{C}$, los granos se encuentran recrystalizados y el tamaño obtenido no se corresponde directamente con los resultados mostrados por otros autores para cobre o aleaciones de cobre procesadas por ECAP a temperatura ambiente o inferiores, donde obtienen un tamaño de grano submicrométrico, en incluso nanométrico, tras un procesado similar.

En general, en estos casos la microestructura no se corresponde con la de granos recristalizados, sino con subgranos o cristalitos dentro de granos/subgranos, que son poco estables a tratamientos térmicos a temperaturas muy inferiores a la de recristalización del cobre [32, 33, 34, 35].

Finalmente, los espectros EDS de las partículas se muestran en la Figura 4.38. Del análisis cuantitativo de los espectros EDS se obtuvo un contenido atómico elemental similar en todas las partículas analizadas de: ~82 % Cu, ~8 % Y y 10 % O. El contenido de oxígeno es muy superior al encontrado en las partículas del Cu-0.8Y, lo que indica que durante el proceso de molido, al ser éste muy energético y por la inevitable introducción de cierto contenido de oxígeno, se ha originado la formación de óxidos de itrio.

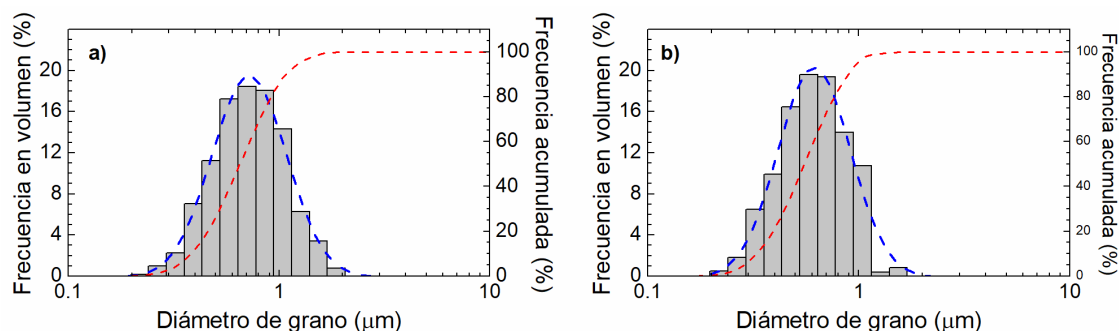


Figura 4.37 Distribución del tamaño de grano de Cu-0.8YEM4 en la sección longitudinal (a) y transversal (b). La distribución coincide con la distribución normal logarítmica característica de un material recristalizado (línea a trazos de color azul). La frecuencia acumulada se representa con una línea discontinua de color rojo.

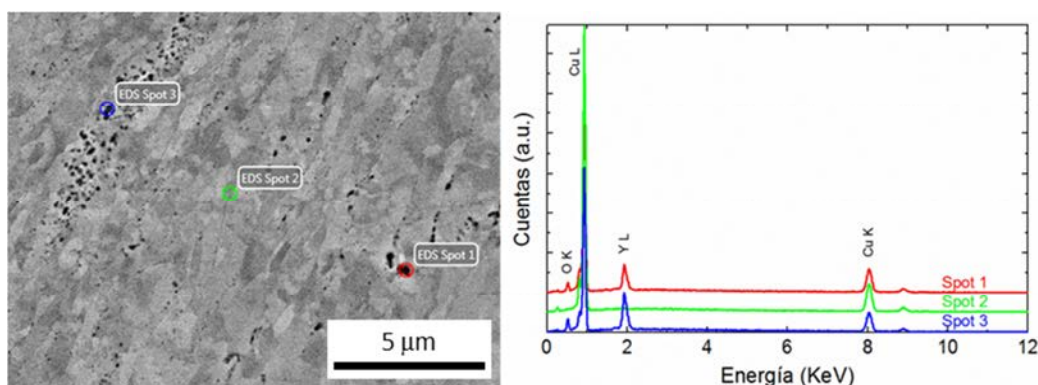


Figura 4.38 Espectros EDS de las partículas de refuerzo. Los resultados del análisis de los espectros no muestra variaciones significativas respecto a los obtenidos para el Cu08YM, indicando que son partículas ricas en Y. El espectro de la matriz de cobre se muestra por referencia.

6. Conclusiones

El resumen de resultados y conclusiones son:

- Tras la consolidación mediante HIP se obtuvieron materiales completamente densos, libres de cavidades o poros. Este resultado confirma las medidas de densidad mostradas en el capítulo anterior, que indicaban una buena densificación.
- Como ya se indicó en el capítulo II, el uso de una ruta pulvimetalúrgica para la producción de materiales con base cobre es muy complicado debido a la dificultad de la molienda. Salvo que se realicen procesos de molienda muy específicos, las partículas de cobre tienen gran una tendencia a soldarse entre ellas. A pesar de haber conseguido realizar la molienda tras un proceso de estudio y optimización, la geometría final del polvo obtenido se presentaba en pequeñas escamas, en lugar de una forma esferoidal. Esta geometría inicial del polvo se refleja en la microestructura del material tras compactación y sinterizado por HIP. Observándose una microestructura a bajos aumentos correspondiente a láminas fuertemente deformadas, similar a la que se observa en la sección de una col.
- La ruta de producción a partir de polvo atomizado prealeado con forma esférica produce una microestructura homogénea, aunque la superficie de las partículas de polvo inicial se pueden identificar en el material compactado y sinterizado.
- El procesado mediante deformación plástica severa por ECAP ha demostrado ser una ruta de producción adecuada para obtener una microestructura final homogénea, que elimina la microestructura inicial muy dependiente de la morfología inicial de las partículas de polvo. Tras cuatro extrusiones siguiendo la ruta B_C todos los materiales mostraron una microestructura formada por granos equiaxiales y homogénea.
- Además el ECAP ha producido un claro refinamiento de la microestructura, tal y como se recoge en la Tabla 4.1.
- Tras ECAP todos los materiales mostraron la misma textura cristalográfica con una intensidad moderada o débil.
- Cabe destacar que los materiales obtenidos por compactación y sinterizado a partir de polvo molido mostraron la presencia de una gran densidad de maclas, algo

que no se observó en el material obtenido a partir de polvo atomizado. En estos casos, tras el procesado por ECAP la densidad de las maclas se redujo drásticamente.

- La ruta Cu-1YMN produjo un material con tamaño de partículas de refuerzo tanto micrométricas como submicrométricas. Sin embargo, el tamaño de grano era relativamente grande y con una distribución no homogénea en comparación con el resto de las rutas. La dispersión de partículas no era homogénea, tendiendo a acumularse en las fronteras de grano o de las de las partículas de polvo inicial, y observándose aglomerados de partículas cuando éstas se encontraban en el interior de la matriz de cobre. De ello cabe esperar que las partículas no actúen eficientemente como refuerzo de la matriz. Del análisis de las partículas mediante EDS se obtuvo que eran óxidos Y-O. Cabe destacar que, de las rutas de procesado estudiadas, esta es la más costosa y la menos escalable a nivel industrial.

- La ruta Cu-1YMA produjo un material en el que las partículas de refuerzo, además de encontrarse en la matriz de cobre, decoraban tanto las fronteras de las partículas de polvo inicial como la de los granos. El tamaño de grano inicial era algo inferior al del Cu-1YMN, pero, al igual que el Cu-1YMN presentaba una distribución no completamente homogénea con un número importante de granos anormalmente grande. Esto último dificulta e incluso impide conseguir mediante ECAP una microestructura homogénea. El procesado por ECAP produjo un refinado del tamaño de grano y una homogeneización de la microestructura. Debido a que algunas partículas de refuerzo eran de gran tamaño, éstas se fragmentaron durante el proceso ECAP. La composición de las partículas obtenidas mediante EDS se corresponde con óxidos de Y-O de estequiometrias compatibles con la itria.

- La ruta Cu-0.8Y permitió obtener materiales con mejor microestructura, tanto por la distribución del tamaño de grano como por la dispersión homogénea de partículas de refuerzo. Aunque el polvo inicial mostraba una microestructura eutéctica, tras compactación y sinterizado se formaron precipitados de morfología esférica. En el caso del Cu-0.8Y, el análisis de dichas partículas indicó que tenían un alto contenido de Cu, pudiendo ser algunas de ellas partículas de Cu₆Y [36]. Además de observarse grandes partículas de tamaño micrométrico, se observó una densa distribución de partículas finas, submicrométrica y nanométricas, tanto en las fronteras de grano como en el interior de la matriz. Tras procesar el material por la ruta B_C de ECAP, aplicando cuatro u ocho extrusiones, el material mostró una microestructura muy homogénea, mostrando un significativo refinado en el tamaño del grano. No se observaron variaciones significativas entre el material procesado tras cuatro u ocho extrusiones.

- El Cu-0.8YM, obtenido del polvo atomizado prealeado y posteriormente molido, mostró una microestructura a bajos aumentos muy similar a la de los materiales molidos. Aun así, la microestructura era homogénea y formada por granos equiaxiales, observándose una buena distribución de las partículas de refuerzo, comparado con la de los otros materiales obtenidos por molienda. Además se produjo un claro refinado en el tamaño de las partículas ricas en Y más grandes. El análisis por EDS mostró un cambio en la composición de dichas partículas, pasando a tener un importante contenido en O, próximo al de los óxidos de Y-O. Además, se observó la presencia de una dispersión de partículas submicrométricas en el interior de la matriz de cobre y también decorando las fronteras de grano. Tras ECAP el material recuperó una microestructura equivalente a la del Cu-0.8YM tras ECAP, observándose una gran reducción en el tamaño medio del grano, pasando de un tamaño de ~4-5 μm a uno en torno a 0.9 μm .

	Promedio (μm)	Desviación (μm)	Moda en Volumen (μm)	Distribución
Cu-1YMN	4.56	3.20	7.06	Monomodal
Cu-1YMA	2.38	2.06	7.36	Monomodal
Cu-1YMAE4 Sección Longitudinal	0.56	0.31	0.86	Monomodal
Cu-1YMAE4 Sección Transversal	1.48	0.99	2.77	Monomodal
Cu-0.8Y	2.79	3.50	5.75	Bimodal
Cu-0.8YE4 Sección Longitudinal	0.62	0.31	0.86	Monomodal
Cu-0.8YE4 Sección Transversal	0.71	0.32	1.04	Monomodal
Cu-0.8YE8 Sección Longitudinal	0.51	0.24	0.86	Monomodal
Cu-0.8YM	1.66	0.96	4.98	Monomodal
Cu-0.8YME4 Sección Longitudinal	0.23	0.49	0.70	Monomodal
Cu-0.8YME4 Sección Transversal	0.20	0.43	0.58	Monomodal

Tabla 4.1 Resumen del tamaño de grano para los distintos materiales.

Referencias

- [1] S. Saltykov, "The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections", de *Proceedings of the Second International Congress for Stereology*, Berlin, Springer-Verlag, 1967, p. 163–173.
- [2] Yi-HuaXu y H. C.Pitot, "An improved stereologic method for three-dimensional estimation of particle size distribution from observations in two dimensions and its application", *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, vol. 72, nº 1, pp. 1-20, 2003.
- [3] H. I. Aaronson, J. K. Abraham, N. Adsit y e. al., "Metallography and Structures Vol.9", de *ASM Handbook*, Metals Handbook, ASM International, 1985, pp. 123-134.
- [4] G. Saada y G. Dirras, "Chapter 90 Mechanical Properties of Nanograined Metallic Polycrystals, Vol 15", de *Dislocations in Solids*, Elsevier, 2009, p. 212.
- [5] F. Salimyanfarda, M. R. Toroghinejada, F. Ashrafizadeha y M. Jafarib, "EBSD analysis of nano-structured copper processed by ECAP", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, p. 5348–5355, 2011.
- [6] Z. Mao, R. Gu, F. Liu, Y. Liua, X. Liao y J. Wanga, "Effect of equal channel angular pressing on the thermal-annealing-induced microstructure and texture evolution of cold-rolled copper", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 674, p. 186–192, 2016.
- [7] A. Mishra, B. Kad, F. Gregori y M. Meyers, "Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis", *Acta Materialia*, vol. 55, p. 13–28, 2007.
- [8] S. Lia, I. J. Beyerlein y M. A. Bourke, "Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear", *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, p. 66–77, 2005.
- [9] F. H. D. Torre y A. A. Gazder, "Recent progress on the study of the microstructure and mechanical properties of ECAE copper", *Journal Materials Science*, vol. 42, p. 9097–9111, 2007.
- [10] X. Molodov, G. Gottsteina, M. Winning y R. Hellmig, "Thermal stability of ECAP processed pure copper", *Materials Science and Engineering A*, vol. 460–461, p. 204–213, 2007.
- [11] M. Haouaoui, K. Hartwig y Payzant, "Effect of strain path on texture and annealing, microstructure development in bulk pure copper processed by simple shear", *Acta Materialia*, vol. 53, nº 3, pp. 801-810, 2005.
- [12] S. Ferrasse, V. Segal y F. Alford, "Texture evolution during equal channel angular extrusion (ECAE): Part II. An effect of post-deformation annealing", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 372, nº 1-2, p. 235–244, 2004.
- [13] L. S. Toth, J. J. Jonas y D. D. A. J. A. Bailey, "Texture Development And Length Changes In Copper Bars Subjected To Free End Torsion", *Textures and Microstructures*, vol. 19, pp. 245-262, 1992.

- [14] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning y R. Hellmig, "Thermal stability of ECAP processed pure Cu", *Materials Science and Engineering A*, Vols. 460-461, pp. 204-213, 2007.
- [15] S. Zaefferer y N.-N. Elhami, "Theory and application of electron channelling contrast imaging under controlled diffraction conditions", *Acta Materialia*, vol. 75, p. 20-50, 2014.
- [16] D. Field, L. Bradford, M. Nowell y T. Lillo, "The role of annealing twins during recrystallization of Cu", *Acta Materialia*, vol. 55, p. 4233-4241, 2007.
- [17] H. Miura, T. Sakai, R. Mogawa y G. Gottstein, "Nucleation of dynamic recrystallization at grain boundaries in copper bicrystals", *Scripta Materialia*, vol. 51, p. 671-675, 2004.
- [18] A. Mishra, V. Richard, F. Gregori, B. Kad, R. Asaro y M. Meyers, "Effect of initial grain size, die angle and pass sequence on the formation of ultrafine grain structure in Cu by ECAP", *Materials Science Forum*, Vols. 225-30, pp. 503-504, 2006.
- [19] C. F. Zhu, F. P. Du, Q. Y. Jiao y e. ál., "Microstructure and strength of pure Cu with large grains processed by equal channel angular pressing", *Materials & Design*, vol. 52, pp. 23-29, 2013.
- [20] C. Huang, K. Wang, S. Wu, Z. Zhang, G. Li y S. Li, "Deformation twinning in polycrystalline copper at room temperature and low strain rate", *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 655-665, 2006.
- [21] F. D. Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P. Thomson, C. Davies y E. Pereloma, "Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes", *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4819-4832, 2004.
- [22] P. Jayakumar, K. Balasubramanian, G. Rabindranath y Tagore, "Recrystallisation and bonding behaviour of ultra fine grained copper and Cu-Cr-Zr alloy using ECAP", *Materials Science and Engineering*, vol. A538, p. 7-13, 2012.
- [23] X. Molodov, G. Gottsteina, M. Winning y R. Hellmig, "Thermal stability of ECAP processed pure copper", *Materials Science and Engineering A*, vol. (2007), p. 204-213, 2007.
- [24] S. Lia, I. J. Beyerlein y M. A. Bourke, "Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear", *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, pp. 66-77, 2005.
- [25] F. H. D. Torre, A. A. Gazder, E. V. Pereloma y C. H. J. Davies, "Recent progress on the study of the microstructure and mechanical properties of ECAE copper", *Journal of materials science*, vol. 42, p. 9097-9111, 2007.
- [26] O. F. Higuera y J. M. Cabrera, "Texture Analysis in Ultrafine Grained Coppers Processed by Equal Channel Angular Pressing", *Materials Research*, vol. 16, nº 3, pp. 619-624, 2013.
- [27] D. Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P. Thomson, C. Davies y E. Pereloma, "Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes", *Acta Materialia*, vol. 52, p. 4819-4832, 2004.
- [28] H. ATKINSON, "Theories of normal grain-growth in pure single-phase systems", *Acta Metallurgica*, vol. 36, nº 3, pp. 469-491, 1988.

- [29] E. Gilbert, "Random subdivisions of space into crystals", *Annals Of Mathematical Statistics*, vol. 33, nº 3, p. 958, 1962.
- [30] TakuSakai, AndreyBelyakov, RustamKaibyshev, HiromiMiura y J. J.Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot; cold and severe plastic deformation conditions", *Progress in Materials Science*, vol. 60, pp. 130-207, 2014.
- [31] Mishra, B. Kad, F. Gregori y M. Meyers, "Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis", *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 13-28, 2017.
- [32] V. RZ, I. RK y Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation", *Progress in Materials Science*, vol. 45, pp. 103-189, 2000.
- [33] O. Mishin y G. Gottstein, "Microstructural aspects of rolling deformation in ultrafine-grained copper", *Philosophical Magazine A*, vol. 78, p. 373, 1998.
- [34] O. Mishin, D. Jensen y N. Hansen, "Microstructures and boundary populations in materials produced by equal channel angular extrusion", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 5, nº 1-2, pp. 320-328, 2003.
- [35] "Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigued ultrafine-grained copper", *Höppel HW; Zhou ZM; Mughrabi H; Valiev RZ*, vol. 82, nº 9, pp. 1781-1794, 2002.
- [36] H. Okamoto, "Cu-Y", *Journal of Phase Equilibria*, vol. 19, nº 4, 1998.
- [37] R. Z. Valiev y T. G. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement", vol. 51, pp. 916-925, 2006.
- [38] S. Mikmeková, M. Hovorka, I. Mullerova, O. Man, L. Panteľejev and L. Frank, "Grain Contrast Imaging in UHV SLEEM", *Materials Transactions*, vol. 51, no. 2, pp. 292-296, 2010.

Capítulo 5

Propiedades mecánicas

Capítulo 5. Propiedades mecánicas.....	127
1. Introducción	128
2. Microdureza	129
3. Propiedades de tracción	132
4. Caracterización del endurecimiento por deformación	154
5. Volumen de activación.....	169
6. Conclusiones	177
Referencias	180

1. Introducción

Uno de los principales objetivos de este trabajo es el desarrollo de nuevos materiales basados en cobre que presenten buenas propiedades mecánicas a temperaturas superiores, respecto de aleaciones de cobre de referencia para componentes de refrigeración de la primera pared de los reactores de fusión como el ITER, actualmente en construcción. Donde estarán sometidos a un entorno de alta radiación con neutrones [1, 2, 3, 4]. Para el desarrollo de reactores de fusión sostenibles, uno de los objetivos del programa EUROFUSION consiste en minimizar la generación de residuos radiactivos de larga vida; lo que impone el uso de materiales de baja activación o activación reducida. Esto limita drásticamente los elementos que se pueden utilizar y supone un serio reto para el desarrollo de estos nuevos materiales. Por ello, se ha estudiado el desarrollo de materiales basados en una matriz de cobre reforzada por partículas ricas de itrio, siguiendo diversas vías de producción pulvimetalúrgicas y procesados descritos anteriormente (ver Capítulo III y IV). El interés y motivación para producir este tipo de materiales ya ha sido presentado en la introducción, y se basa en el análisis de los resultados obtenidos por numerosos autores, incluido nuestro grupo, para este tipo de aplicaciones [5, 6, 7, 8, 9, 10].

En consecuencia, se han producido diversos materiales con una microestructura prometedora, que han sido caracterizados en los capítulos anteriores. En general los materiales presentan una microestructura homogénea, algunos de tamaño de grano submicrométrico, con una dispersión de partículas de refuerzo ricas en itrio.

Debido al amplio espectro de tamaños de las partículas de refuerzo, desde la escala nanométrica hasta la micra, se espera que estas, actúen como obstáculo para las dislocaciones, e incluso anclen las fronteras de grano, retardando la recristalización, aumentando la resistencia mecánica de los materiales producidos, y por tanto, aumentando la temperatura de operación.

En este capítulo se realizará un estudio sistemático de las propiedades mecánicas en función de la temperatura. Los objetivos son: i) Determinar las propiedades mecánicas en función de la temperatura, ii) Establecer si los materiales basados en cobre con refuerzo de partículas son prometedores para su aplicación en los elementos de refrigeración de la primera pared de los futuros reactores de Fusión y iii) Comprender los mecanismos responsables de las posibles mejoras en la propiedades mecánicas, correlacionándolos con su microestructura y procesado. Para ello se ha realizado la caracterización mecánica en varias fases.

En primer lugar, se han realizado ensayos de microdureza usando cargas de 1 kg. Seguidamente, se realizaron ensayos de tracción en el rango de 20 a 500 °C, mediante probetas planas con la geometría y dimensiones detalladas detallada en el anexo III. Utilizando una velocidad de deformación de $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A partir de las curvas experimentales se determinaron las curvas de tensión verdadera en función de la deformación plástica verdadera, junto con los parámetros que caracterizan la resistencia mecánica del material: *Yield Strength*¹ (YS), tensión máxima (UTS) y elongación uniforme (ϵ_{UTS}).

Tras los ensayos de tensión-deformación, las probetas fracturadas se analizaron mediante fractografía mediante microscopía electrónica de barrido, tanto en la superficie paralela a la dirección de tracción como en la superficie de fractura.

Para complementar la información ofrecida por los ensayos de tensión-deformación, se realizaron medidas de microdureza a temperatura ambiente en la zona no deformada de las probetas sometidas a tracción, en particular cuando los experimentos se llevaron a cabo a las temperaturas más elevadas, para tratar de discriminar si se habían producido fenómenos de reblandecimiento o recristalización durante el tiempo del ensayo.

Por último, se realizaron ensayos de Tensión-Relajación, a fin de obtener el volumen de activación y de activación aparente. Estos parámetros están relacionados con el recorrido libre medio de las dislocaciones, por lo que su estudio puede permitirnos obtener información sobre la efectividad de los mecanismos de endurecimiento [11, 12, 13].

2. Microdureza

En la Tabla 5.1 se recoge el valor dado por la microdureza Vickers a temperatura ambiente sobre los diferentes materiales. En cada probeta se han llevado a cabo medidas en dos planos ortogonales, con el objetivo de comprobar la existencia de anisotropía. Obteniéndose valores equivalentes dentro del error experimental, como se muestra en la Tabla 5.1. Como referencia, se ha incluido la microdureza para el cobre de alta pureza (99.999% Cu, suministrado por la Koch-Light Laboratories y obtenido por colada seguida de extrusión) tras un tratamiento de relajación de tensiones. En lo que se refiere al CuCrZr, el material de referencia en ITER, los valores de microdureza dependen

¹ Se ha decidido usar el término anglosajón *Yield Strength* dado que no existe un equivalente en español que esté libre de ambigüedades. Se corresponde con la tensión de fluencia para la que se produce un 0.2 % de deformación plástica.

de los tratamientos de envejecimiento. Según los datos aportados por Jeong-Yong Park et al., la microdureza del CuCrZr varía de 0.78 GPa a 1.27 GPa [14].

En la Tabla 5.1, se puede observar que la microdureza de los materiales producidos tras compactación y sinterizado por HIP no presentan grandes variaciones, desde un valor mínimo de (0.64 ± 0.03) GPa para el Cu-0.8Y hasta (1.27 ± 0.14) GPa para el Cu-0.8YM. Esta diferencia es especialmente significativa, ya que ambos materiales parten del mismo polvo pero en el segundo caso se procedió a moler antes de la compactación y sinterizado por HIP. Como se observó en el estudio de la microestructura, tras la molienda se redujo el tamaño de las partículas ricas en itrio, especialmente las de mayor tamaño. Esto hace que la fracción de partículas de refuerzo de pequeño tamaño en la matriz aumente y puedan actuar más efectivamente como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, endureciendo el material.

En el caso de los materiales con 1% wt. de itrio, el Cu-1YMN presenta una microdureza menor que Cu-1YMA. En este caso la diferencia está en que, en la primera aleación el polvo fue molido en nitrógeno líquido mientras que el polvo de Cu-1YMA lo fue en Argón. El contenido de oxígeno de la aleación Cu-1YMN, 0.016 %, es inferior al de Cu-1YMA, 0.121 % (Capítulo IV); además el tamaño medio de grano es mayor para Cu-1YMN que para Cu-1YMA. Un mayor contenido de oxígeno implica un mayor porcentaje de itrio que se ha convertido en itria. Y un mayor contenido de itria junto con un menor tamaño de grano implica un mayor endurecimiento, lo que es coherente con los valores de microdureza obtenidos para ambas aleaciones [15, 16, 6, 9, 17].

Finalmente, si se comparan estos resultados con los obtenidos para los materiales procesados por ECAP, se observa que el procesado produce un aumento moderado de la microdureza. En este caso, la principal diferencia es que tras el ECAP se produjo un refinado del grano, obteniéndose un tamaño medio submicrométrico y microestructura homogénea. Como establece la ley de Hall-Petch, un menor tamaño de grano implica un mayor valor para la tensión de deformación plástica, es decir, un mayor endurecimiento del material con valores más altos para la microdureza [18, 19, 20]. El aumento moderado de la dureza tras el procesado por ECAP se encuentra bien documentado en la literatura y suele saturar en torno a ocho pasadas por la ruta B_C , debido a la máxima reducción del tamaño de grano que se puede conseguir con esta técnica [21, 22]. Cabe destacar que los valores obtenidos en los planos longitudinal y transversal tras ECAP, planos z-TD y x-ED (ver Figura 4.11), son muy similares dentro del error experimental. Esto muestra lo eficiente que es la ruta B_C de procesado para tener un material homogéneo con propiedades isotropas [23, 24, 25].

	Molienda	Consolidación	ECAP	Sección	HV (GPa)
Cu 99.999%	-	Colada	-	-	0.80 \pm 0.20
Cu-1Y Colada	-	Colada	-	-	0.70 \pm 0.02 0.68 \pm 0.08
Cu-1YMN	10N ₂ Líquido	HIP	-	Longitudinal Transversal	0.68 \pm 0.03 0.69 \pm 0.04
Cu-1YMA	22N ₂ Argón	HIP	-	Longitudinal Transversal	0.90 \pm 0.07 0.93 \pm 0.06
Cu-1YMAE4	22N ₂ Argón	HIP	4Bc350°C	Longitudinal Transversal	1.24 \pm 0.02 1.20 \pm 0.04
Cu-0.8Y	-	HIP	-	Longitudinal Transversal	0.66 \pm 0.02 0.64 \pm 0.03
Cu-0.8YE4	-	HIP	4Bc350°C	Longitudinal Transversal	1.18 \pm 0.02 1.17 \pm 0.02
Cu-0.8YE8	-	HIP	8Bc350°C	Longitudinal	1.22 \pm 0.01
Cu-0.8YM	40N ₂ Argón	HIP	-	Longitudinal Transversal	1.27 \pm 0.14 1.23 \pm 0.16
Cu-0.8YME4	40N ₂ Argón	HIP	4Bc350°C	Longitudinal Transversal	1.24 \pm 0.03 1.25 \pm 0.07

Tabla 5.1 Valores de microdureza obtenidos para los diferentes materiales. En la tabla se incluyen detalles sobre la ruta de producción. Se Indica también el valor de la microdureza del cobre puro. En los materiales compactados por HIP el plano longitudinal es paralelo al eje mayor del contenedor o lata, y el transversal perpendicular. En los materiales procesados por ECAP el plano longitudinal es el plano z-TD y el transversal el x-ED de la Figura 4.11 de polos del capítulo IV.

Tras los ensayos de tracción en función de la temperatura se midió la microdureza en la zona no deformada de las probetas fracturadas. El objetivo consiste en estudiar los posibles cambios que pudieran haber experimentado los materiales tras ser sometidos a las temperaturas de ensayo por largos periodos de tiempo, de hasta 2 horas para los ensayos a mayor temperatura, para conseguir una adecuada termalización del sistema.

La Figura 5.1 muestra la microdureza de todos los materiales en función de la temperatura del ensayo. Se observa que los materiales tras HIP no experimentan variaciones significativas de la microdureza en el rango de temperaturas, de 20 a 500 °C.

Sin embargo, tras el procesado por ECAP todos los materiales experimentan un reblandecimiento a 500 °C; tendiendo la microdureza a los valores del material antes del procesado. Este resultado coincide con el observado mediante las medidas de textura, donde tras el procesado por ECAP se pierde la textura cristalográfica a dicha temperatura debido a la recrystalización (ver Capítulo IV Figura 4.11). Si comparamos este resultado con el mostrado por el CuCrZr procesado por ECAP siguiendo la misma ruta y número de pasadas, se observa que los materiales producidos manifiestan un reblandecimiento a temperaturas netamente inferiores, mientras que, en el CuCrZr se observa un incremento de la dureza hasta temperaturas de 550 °C, a partir de la cual disminuye. En el caso de

esta aleación, el CuCrZr experimenta un proceso de envejecimiento a dichas temperaturas favoreciendo la formación de nanoprecipitados $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ que endurecen el material [26, 27].

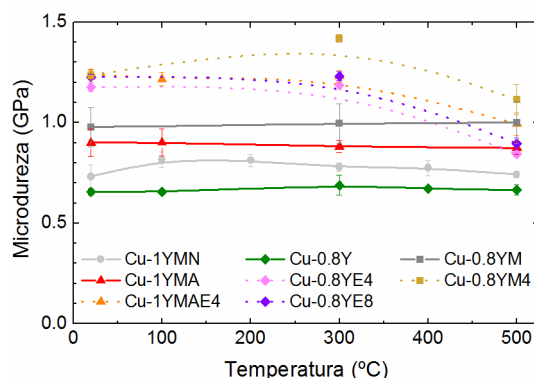


Figura 5.1 Valores de microdureza obtenidos en la zona no deformada de las probetas fracturadas expuestas en función de la temperatura de ensayo. Las curvas continuas corresponden a los materiales consolidados por HIP y las discontinuas a los materiales que se procesaron por ECAP.

3. Propiedades de tracción

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas de 20 a 500 °C. Dicho intervalo se seleccionó con una temperatura de al menos 50 °C superior a la máxima que admiten los mejores materiales base cobre de referencia en EUROFUSION, situada en torno a ~450 °C [28, 29], que en condiciones de irradiación se reduce sensiblemente a 300 °C [30].

A continuación, para cada material se muestran las curvas de tracción y los parámetros más característicos: Yield Strength (YS), tensión máxima (UTS) y elongación uniforme. Asimismo, se realizará un análisis fractográfico mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las probetas fracturadas ensayadas a temperatura ambiente con el fin de facilitar una comparación del comportamiento mecánico-estructural de los distintos materiales.

3.1 Cu-1YMN

La Figura 5.2 muestra las curvas de tensión deformación nominal o ingenieril y verdaderas de Cu-1YMN. Una vez superado el Yield Strength se aprecia un endurecimiento del material por deformación. Esto es debido a que al aumentar la tensión se produce tanto el movimiento como la creación de nuevas dislocaciones. El aumento de la densidad de dislocaciones, hace que interaccionen entre sí, obstaculizando su movimiento y originando un aumento de la tensión necesaria para continuar deformando

el material. Al aumentar la temperatura disminuye el endurecimiento, siendo muy pequeño a 500 °C. Ello es debido a que el aumento de la temperatura implica un aumento de la energía disponible en el material, que favorece el movimiento de las dislocaciones a lo largo de este. Ya que, reduce el efecto obstaculizador de los defectos y dislocaciones, obteniéndose una menor respuesta en tensión, y por tanto, menor endurecimiento.

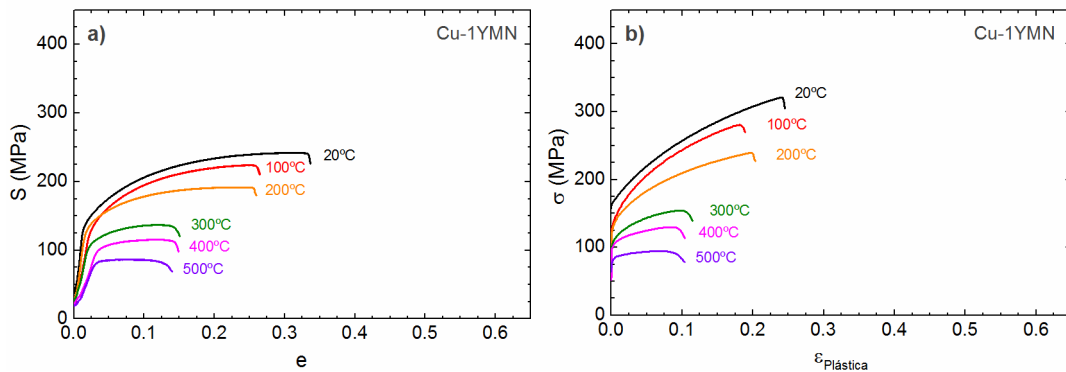


Figura 5.2 Curvas Tensión-Deformación Ingenieriles (a) y Verdaderas (b) obtenidas para las probetas sometidas a ensayos de tracción de Cu-1YMN en el rango RT – 500 °C.

Los valores de Yield Strength (YS), tensión de saturación (UTS) y deformación uniforme (ϵ_{UTS}) se muestran en la Figura 5.3 en función de la temperatura. A temperatura ambiente el Cu-1YMN presenta un Yield Strength del orden 136 ± 2 MPa y una tensión de saturación de 317 ± 2 MPa que disminuyen al aumentar la temperatura, siendo más acentuado el decrecimiento de la UTS. Además, se observa una disminución de la deformación uniforme de un valor de 0.226 ± 0.001 a temperatura ambiente hasta 0.044 ± 0.004 a 500 °C, que refleja la pérdida de ductilidad al aumentar la temperatura. Este último es un comportamiento poco usual en aleaciones, aunque se ha observado en algunas aleaciones, como las de base cobre: CuNiBe, Cu-Cr o Cu-Sn [31, 32, 33, 34]. En estos casos la pérdida de ductilidad atribuida a un mecanismo de fragilización dinámica debido a pérdida de cohesión intergranular, causada por la segregación de algún elemento aleante o de impurezas [35, 36, 34]. El Cu-1YMN fue producido por criomolienda, con el polvo inmerso en nitrógeno líquido, por tanto es posible que parte del nitrógeno quedase atrapado como impurezas en el polvo, y el tratamiento de degasificación no hubiese sido suficientemente efectivo para eliminarlo. Durante los ensayos de tracción el nitrógeno migraría a la superficie de los granos, produciendo pérdida de cohesión y fragilización dinámica. Es necesario un análisis más detallado para confirmar que el nitrógeno es el responsable de este mecanismo, pero no se observó segregación de itrio en la frontera de los granos de probetas ensayadas a 500 °C y el contenido de oxígeno es inferior que en algunos de los otros materiales producidos, en los que no se observa este comportamiento.

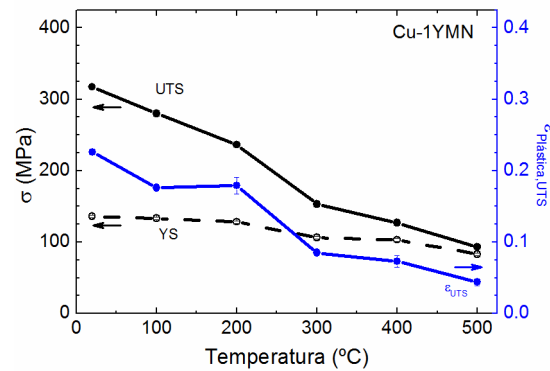


Figura 5.3 Valores de *Yield Strength* (YS), tensión de saturación (UTS) y deformación plástica uniforme (ϵ_{UTS}) para el Cu-1YMN en función de la temperatura.

La Figura 5.4 muestra las micrografías de la fractura de muestras ensayadas a temperatura ambiente, tomadas en la superficie de la muestra paralela a la tensión aplicada. Se observa un estrechamiento moderado o estricción de la probeta, al acercarnos a la superficie de ruptura, indicando que se trata de un material moderadamente dúctil.

En la Figura 5.4 (c)-(d) se muestran más microcavidades asociadas a partículas de itrio tanto en la superficie de fractura como cercanas a esta. Del análisis topográfico de la Figura 5.4 (e) y composicional (Figura 5.4 (f)) en la superficie de la probeta cercana a la zona de fractura, se concluye que las grietas tienden a generarse en presencia de las partículas ricas en itrio, que actuarían concentrando las tensiones durante la deformación hasta producir el fallo mecánico del material (ver Figura 5.4 (e)-(f).

También se puede observar la falta de cohesión de alguna partícula con la matriz y la presencia de bandas de deformación en la Figura 5.5 de la superficie, que muestra la deformación de un área lejanas a la superficie de fractura y donde se observa la formación de grietas asociadas a la presencia de partículas ricas en itrio.

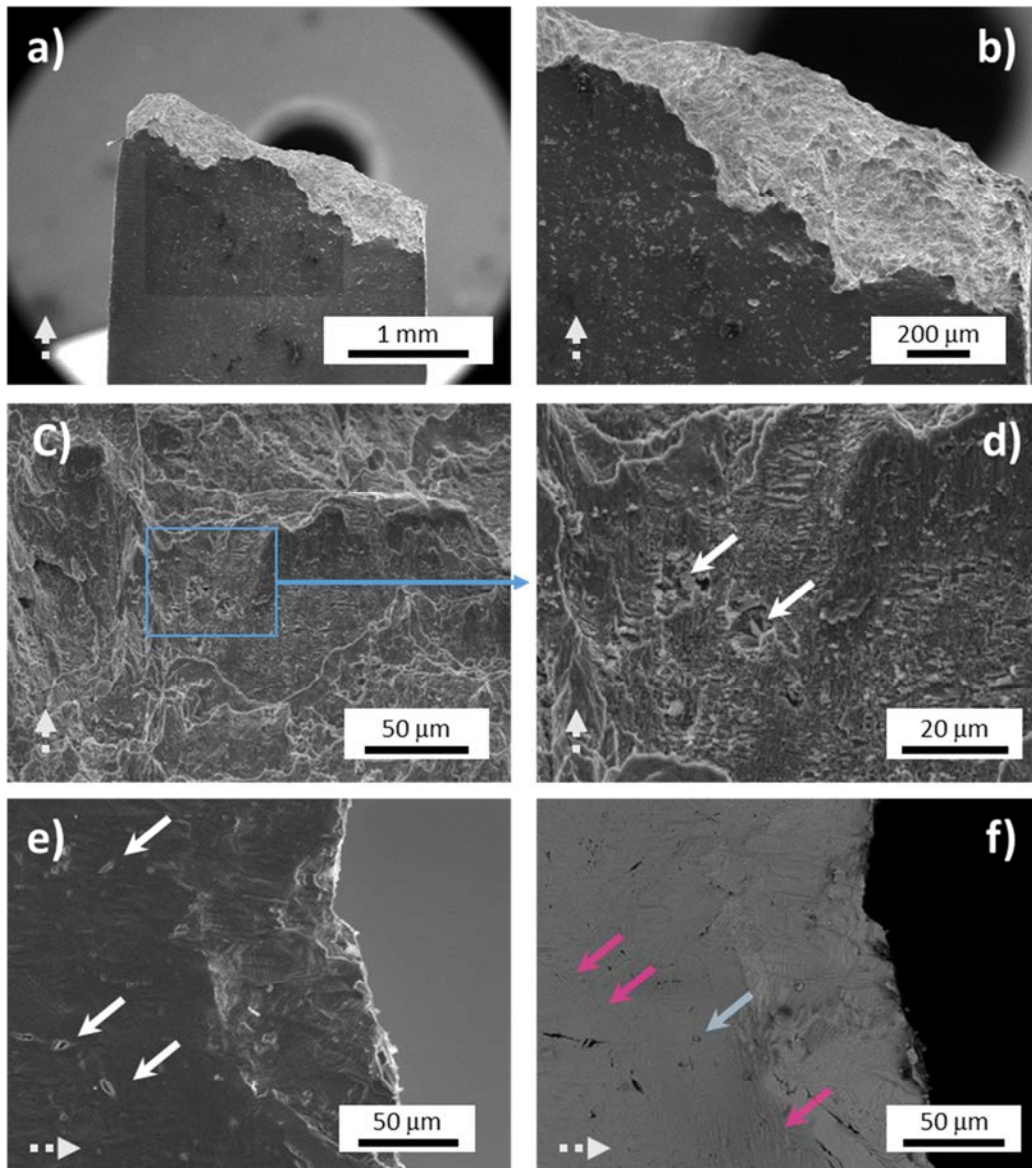


Figura 5.4 Micrografías SEM-SE de Cu1-YNM sobre la superficie de fractura, paralela a la dirección de tensión. Las flechas indican la formación de microcavidades (a, b c y d). Micrografías SEM-SE(e) y SEM-BSE (f) mostrando la formación de grietas en torno a algunas partículas ricas en itrio (color blanco), la falta de cohesión de algunas partículas (color azul) y la presencia de bandas de deslizamiento (color magenta). La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

La superficie de fractura se muestra en la Figura 5.6. Se observan cavidades y crestas (*dimples*) característicos de una fractura dúctil. En algunas cavidades se observan partículas ricas en itrio. Como se mostró en el análisis de la microestructura, las fronteras de grano se encuentran decoradas por partículas ricas en itrio grandes en comparación con las observadas en el interior de los granos. La fractografía muestra la presencia de cavidades formadas en torno dichas partículas, que se forman al concentrarse la tensiones en torno a ellas, dando lugar a una fractura intergranular del material.

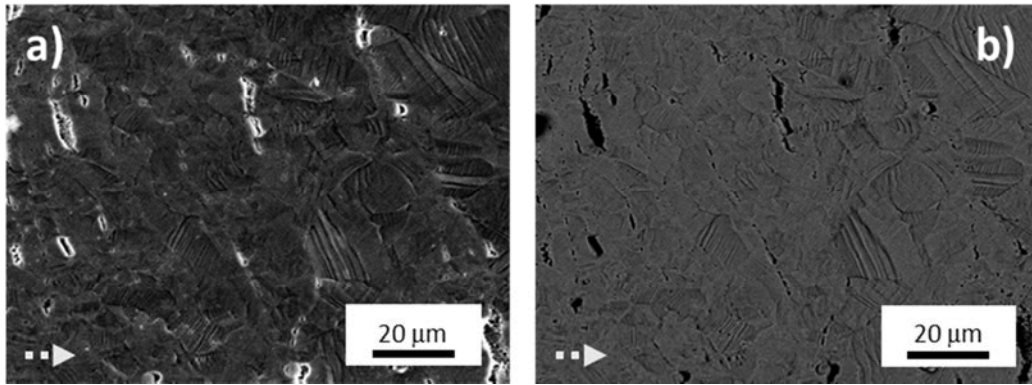


Figura 5.5 Micrográficas SEM-SE (a) y SEM-BSE (b) de Cu-1YMN sobre la zona de deformada lejos de la superficie de fractura. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

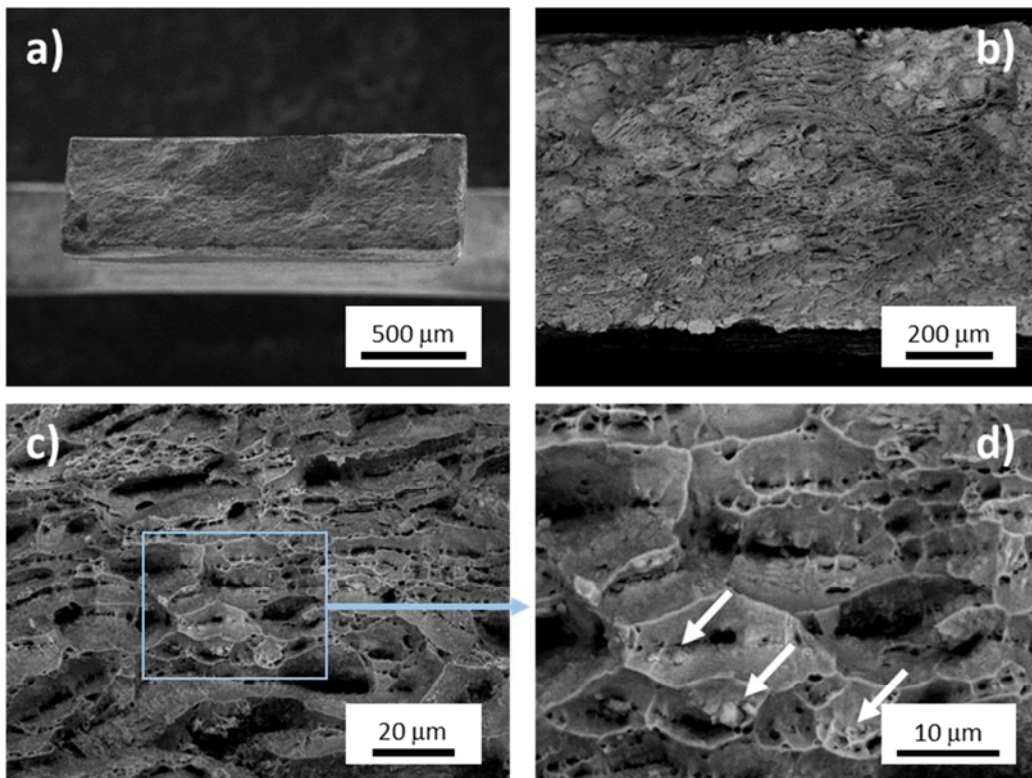


Figura 5.6 Superficie de fractura de Cu-1YMN tomada en un SEM-BSE. Se observa una superficie de ruptura homogénea con la formación de microcavidades y crestas características de deformación dúctil. Las flechas indican la presencia de grandes partículas ricas en itrio.

3.2 Cu-1YMA

Las curvas de tensión-deformación verdaderas del Cu-1YMA tras compactación y sinterizado por HIP y tras procesado por ECAP, Cu-1YMAE4, se muestran en la Figura 5.8. Se observa un comportamiento característico de las aleaciones de cobre, con un endurecimiento con la deformación, aumento de la ductilidad con la temperatura, acompañada de una pérdida de la resistencia mecánica. Se puede observar que el Cu-1YMA muestra una disminución del endurecimiento por deformación al aumentar la temperatura, como se aprecia en la menor pendiente de la curva tensión-deformación al aumentar la temperatura. A la máxima temperatura de ensayo, 500 °C, los procesos de recuperación hacen que el endurecimiento por deformación sea muy pequeño. A esta temperatura se han iniciado los procesos de recrystalización, especialmente en los materiales procesados por ECAP (ver Figura 5.7) con menor contenido de partículas de refuerzo del material observadas en el análisis de la microestructura.

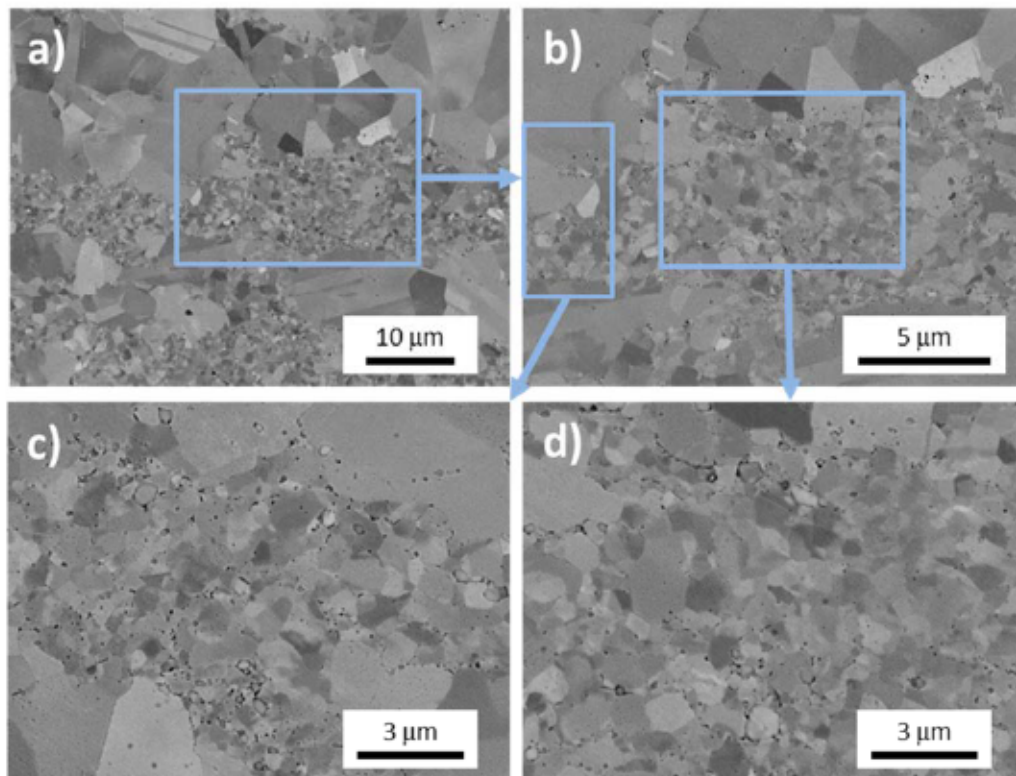


Figura 5.7 Micrografías correspondientes a la sección longitudinal de Cu-1YMAE4 sometido a un tratamiento térmico de 500 °C durante dos horas. Se observa una banda de pequeños granos con mayor densidad de partículas de refuerzo rodeado por otros más grandes debido a la recrystalización producida al someter este material a un tratamiento de 500 °C.

Sin embargo, las muestras procesadas por ECAP muestran una menor ductilidad pero unos valores superiores del límite elástico. Este comportamiento es característico de los materiales procesados por ECAP, que produce una importante reducción del tamaño de grano, de 2.38 a 1.48 μm en este caso, originando endurecimiento del material pero un

menor endurecimiento por deformación que el mostrado por el material sin procesar por ECAP [37, 21, 38, 39]. La curva tensión-deformación realizada a 300 °C muestra un comportamiento diferente. Tras alcanzar la tensión máxima poco después del límite elástico, esta disminuye con la temperatura hasta producirse la fractura de la probeta. Este comportamiento es característico de un cambio de la microestructura debido a procesos de recuperación dinámica [40, 41].

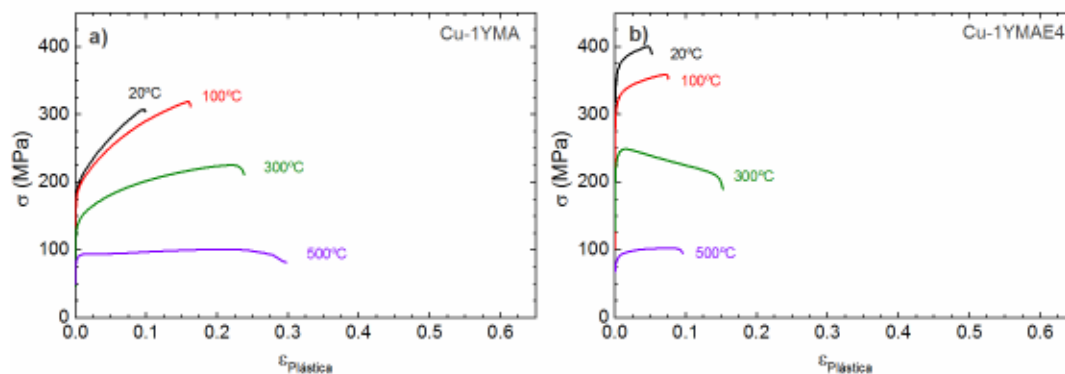


Figura 5.8 Curvas Tensión - Deformación Verdaderas obtenidas a partir de ensayos de tracción de los materiales Cu-1YMA (a) y el procesado por ECAP (b) en el rango de RT-500 °C.

En la Figura 5.9 se muestra en función de la temperatura de ensayo los valores Y_S , U_{TS} y deformación uniforme de Cu-1YM antes y después de procesar por ECAP, obtenidos a partir de las curvas de tracción. Se observa que tanto la U_{TS} como el Y_S tras ECAP aumentan significativamente, incrementándose a temperatura ambiente en un 63 % y 12 %, respectivamente. Aunque los valores del Y_S y U_{TS} del material tras ECAP siempre son superiores al material sin procesar, los valores se reducen drásticamente al aumentar la temperatura, pasando el $Y_{S_{Cu-1YMA}} = 188 \pm 2 \text{ MPa}$ y $Y_{S_{Cu-1YMAE4}} = 353 \pm 2 \text{ MPa}$ a temperatura ambiente a $Y_{S_{Cu-1YMA}} = 88 \pm 2 \text{ MPa}$ y $Y_{S_{Cu-1YMAE4}} = 85 \pm 2 \text{ MPa}$ a 500 °C; temperatura a la cual los valores son similares. La elongación uniforme tras HIP, $\epsilon_{U_{TS}} = 0.095 \pm 0.001$, es muy superior al del material tras procesado ECAP, $\epsilon_{U_{TS}} = 0.036 \pm 0.005$, tal y como se había observado en la reducción de la ductilidad mostrada en la Figura 5.8. A temperaturas superiores a 300 °C se observa una caída de la $\epsilon_{U_{TS}}$, acompañada de un aumento de la ductilidad en el Cu-1YM debido al inicio de los procesos de recuperación y recristalización. Este resultado coincide con la temperatura a la que se observa la recuperación dinámica tras ECAP, dado que en los materiales procesados por deformación plástica severa suele observarse una disminución del inicio de los procesos de recristalización debido a la gran cantidad de energía elástica almacenada en el material. Este efecto ha sido ampliamente observado tras el procesado por ECAP cuando se obtienen un tamaño medio de grano submicrométrico [42]. A pesar de ello, cabe destacar que en cobre puro procesado por ECAP inicia una recuperación,

acompañado de la pérdida del endurecimiento producido por el refinado de grano, se puede iniciar a temperaturas tan bajas como ~ 150 °C [42], mientras que gracias a la presencia de las partículas de refuerzo, el Cu-1YMAE4 la temperatura se retrasa a un valor en torno a 300 °C.

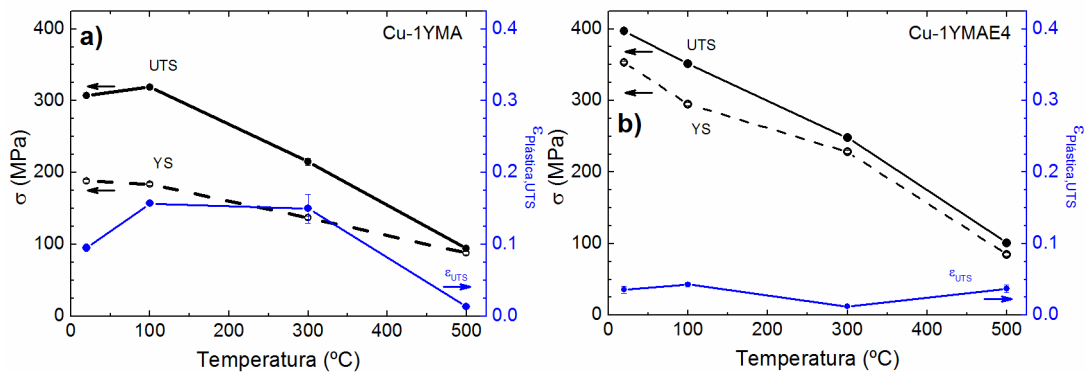


Figura 5.9 Valores del Yield Strength (YS), tensión de saturación (UTS) y deformación plástica uniforme (ϵ_{UTS}) del Cu-1YMN en función de la temperatura: (a) tras compactación y sinterizado por HIP, Cu-1YMA, y (b) tras procesado por ECA, Cu-1YMAE4.

De la Figura 5.10 a la Figura 5.13 se muestran las probetas fracturadas a temperatura ambiente del material antes de ECAP y tras el procesado, respectivamente. En ambos casos se observa que la deformación se produce de forma homogénea siendo la estricción en ambos casos muy pequeña, indicando la presencia de una componente frágil en el mecanismo de ruptura. La principal diferencia entre ambos materiales es que la fractura tras ECAP no se produce horizontalmente en la zona de mayor estricción, sino que se desvía, mostrando una menor ductilidad a temperatura ambiente (Figura 5.13(a)).

En la Figura 5.10 aprecia la formación de pequeñas grietas en la zona cercana a la fractura, que se suelen orientar perpendicularmente a la tensión de deformación y están asociadas a las zonas blandas o zonas del material donde hay una mayor densidad de partículas ricas en itrio decorando las fronteras de grano, como mostró el análisis de EDS. Estas zonas se pueden apreciar en Figura 4.14 del Capítulo IV. Grietas de menor tamaño asociadas a estas zonas con mayor densidad de partículas se observan también en la zona de deformación homogénea de la probeta, relativamente lejos de la fractura Figura 5.10 (e)-(f)).

Las Figura 5.12y 5.13 muestran las superficies de fractura antes y después del procesado por ECAP, Cu-1YMA y Cu-1YMAE4 respectivamente. Se puede apreciar que aunque presenta cavidades y crestas, indicativo de deformación plástica, esta es claramente intergranular al encontrarse las crestas separadas distancias similares al tamaño medio aproximado del grano. En general en una fractura dúctil se pueden formar dos tipos de crestas, “*dimples*”: de gran tamaño formado en la interfase entre las partículas y la matriz,

y de pequeño tamaño, probablemente iniciado por mecanismos asociados a las dislocaciones en la matriz [43, 44] . La fractografía de Cu-1YMA y Cu-1YMAE4 solo se observan crestas de gran tamaño y cavidades asociadas a la presencia de partículas ricas en itrio de mayor tamaño que decoran las fronteras de grano. La menor ductilidad del Cu-1YMAE4 es evidente en la fractografía mostrada en la Figura 5.13 (b) y (c), donde se observan superficies de fractura en la dirección de tracción.

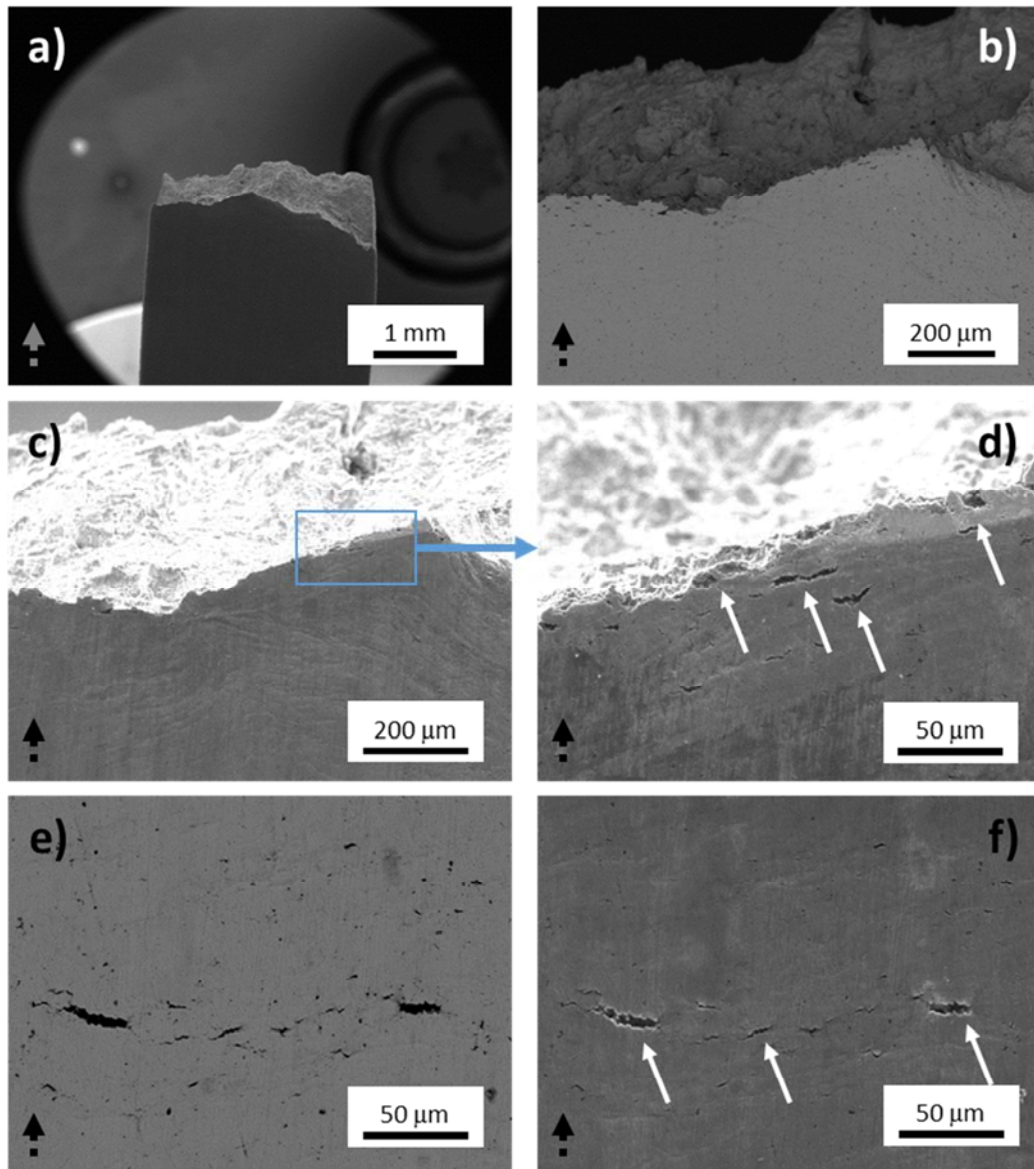


Figura 5.10 Micrografías de la superficie lateral de la probeta del Cu-1YMA fracturada: (a-d) En la zona de fractura y (e-f) en la zona de deformación uniforme. Las imágenes (a), (c) y (e) son en modo SEM-SE, (b), (d) y (f) SEM-BSE. En la imagen (d) se indica con flechas de color blanco facturas cercanas a la zona de ruptura. En la imagen (f) las flechas indican fractura de entorno rico en itrio en una zona de deformación lejana a la superficie de fractura. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

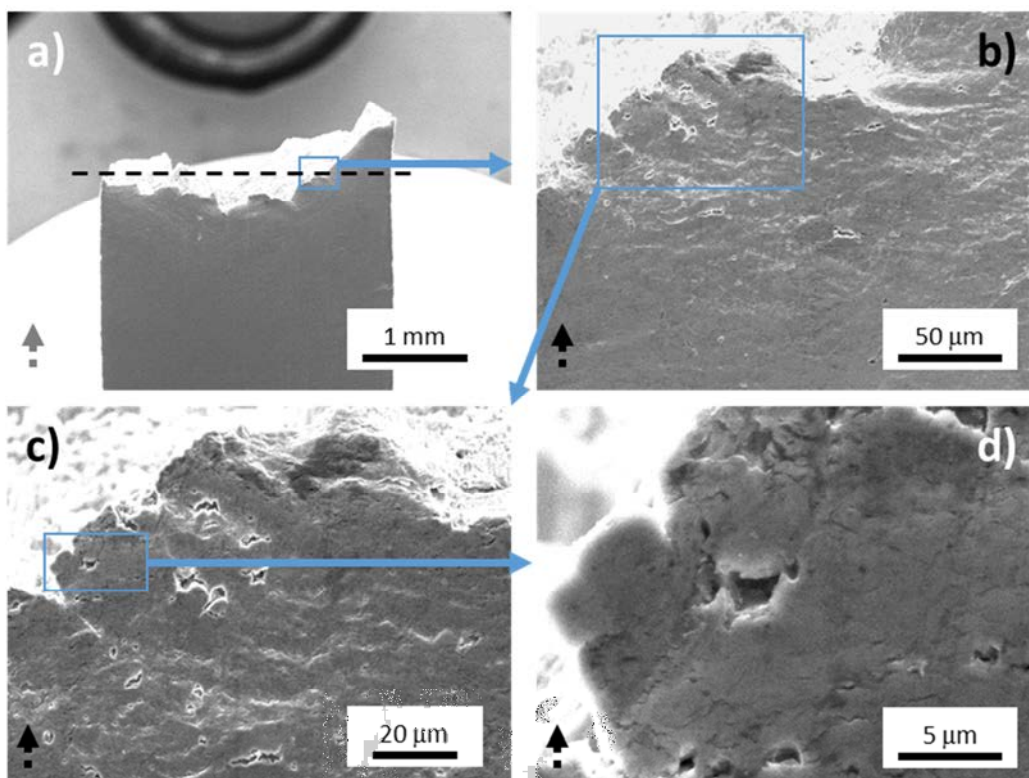


Figura 5.11 Micrografías de la superficie lateral de la probeta del Cu-1YMAE4 fracturada. La línea horizontal a trazo en (a), corresponde a la zona de máxima estricción. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

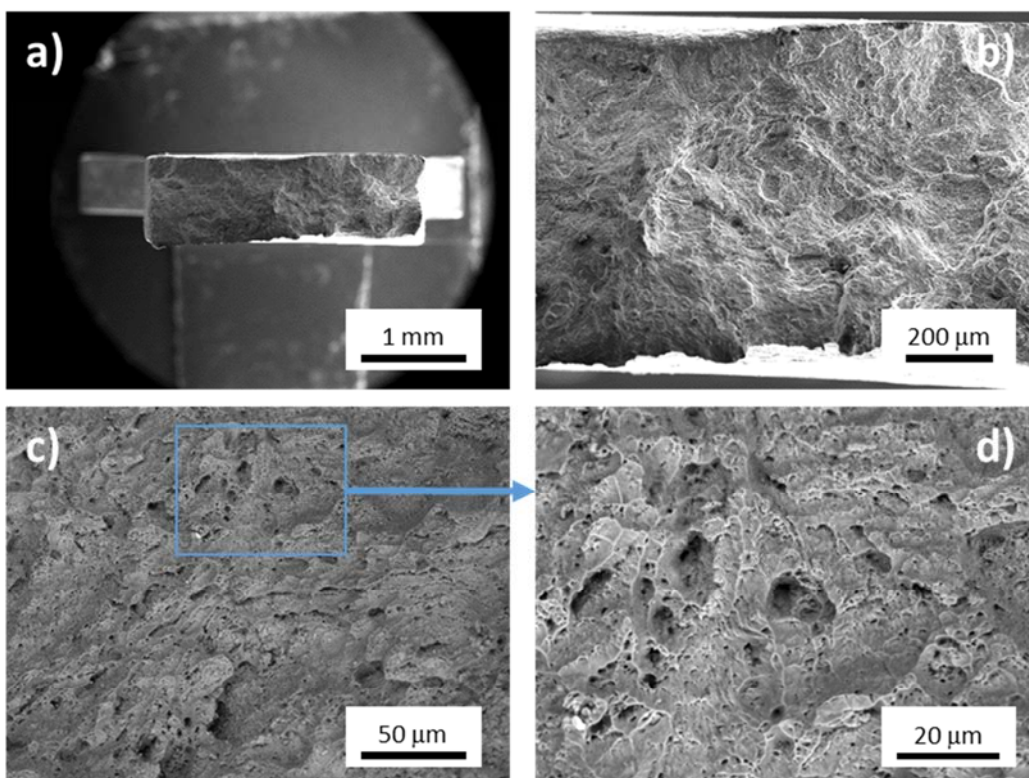


Figura 5.12 Superficie de fractura del Cu-1YMA. Imágenes SEM-SE (a y b) y SEM-BSE (c y d).

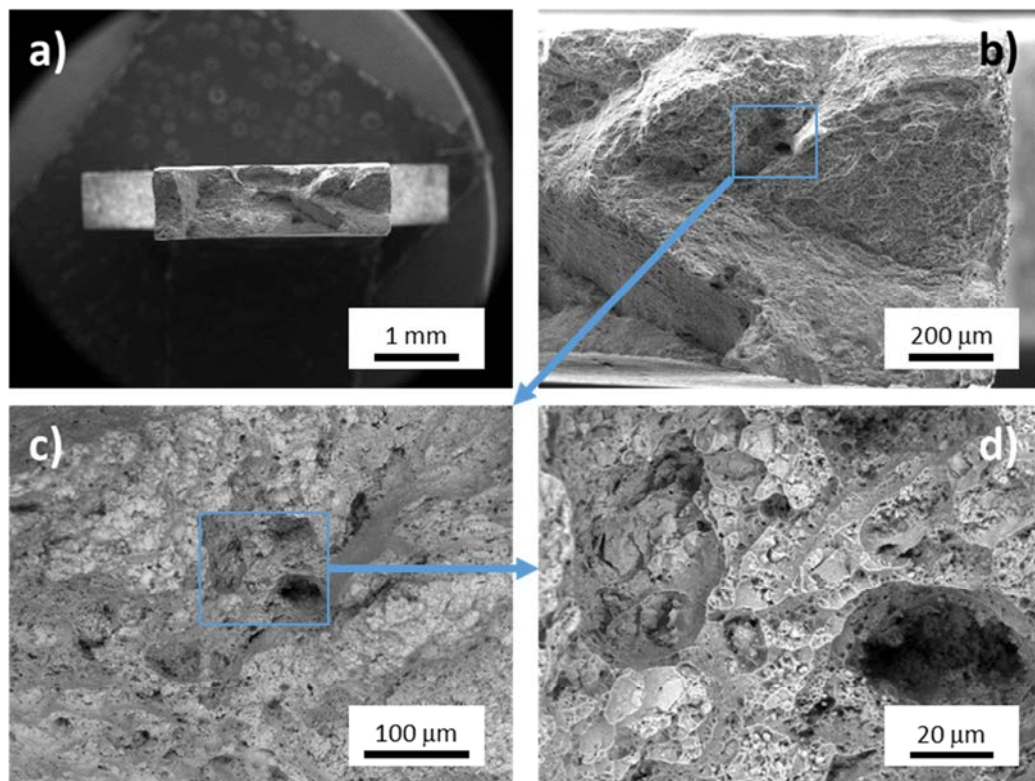


Figura 5.13 Superficie de fractura del Cu-1YMAE4. El aspecto irregular, con superficies paralelas a la dirección de tracción indica una menor ductilidad del material procesado por ECAP.

3.3 Cu-0.8Y

En la Figura 5.14 se muestran las curvas de tensión-deformación verdadera de Cu-0.8Y antes del ECAP, y tras el procesado por la ruta B_C aplicando cuatro y ocho extrusiones, Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8, respectivamente. Como en los materiales anteriores, presentan un comportamiento característico de las aleaciones de cobre: i) endurecimiento con la deformación y ii) aumento de la ductilidad con la temperatura, que es acompañada de una pérdida de la resistencia mecánica. Se observa una disminución del endurecimiento por deformación al aumentar la temperatura pero la deformación plástica no aumenta hasta que se alcanzan temperaturas de ~400 °C. La pérdida de plasticidad está correlacionada con el aumento de resistencia mecánica con la deformación, ya que son propiedades que normalmente tienen características opuestas. El mecanismo de deformación plástica debido al movimiento de dislocaciones no es tan efectivo cuando el tamaño de grano es submicrométrico o hay una gran densidad dislocaciones, lo cual es característico del refinado de grano mediante procesado por ECAP [39]. Tras ECAP, el tamaño de grano de Cu-0.8Y se reduce hasta un tamaño submicrométrico, con un valor medio del orden de ~0.6 μm, y se observa la presencia de gran cantidad de dislocaciones. Esto hace que el material pierda plasticidad, aunque el aumento de la UTS no es muy significativo [39, 45].

Las Figura 5.15 y Figura 5.16 muestran los valores de YS, UTS y deformación uniforme en función de la temperatura para el material antes de procesar, Cu-0.8Y, y tras cuatro y ocho extrusiones por ECAP, Cu-0.8YE4/8, respectivamente. Salvo a temperatura ambiente, donde se observa un pequeño aumento de la UTS de un ~6 % y ~10 %, tras el procesado por ECAP, la UTS es muy similar en todo el rango de temperaturas, experimentando un decrecimiento al aumentar la temperatura. Por el contrario, el YS si aumenta muy significativamente tras ECAP, hasta alcanzar la temperatura de ensayo de 500 °C, donde los valores son próximos a los del material sin procesar. Como referencia, el YS a temperatura ambiente del Cu-0.8Y es 99 MPa, aumentando a 306 y 328 MPa tras el procesado. Cabe destacar que los valores de la UTS, YS y (ϵ_{UTS}) son muy similares en los materiales procesados cuatro y ocho extrusiones por ECAP. Multitud de trabajos en la literatura muestran resultados similares en gran variedad de aleaciones, observándose que la resistencia mecánica del material tiende a saturar con el número de pasadas. Dependiendo del material y condiciones de ECAP la saturación suele situarse en torno a 4-8 pasadas.

Como en el caso del Cu-1YMEA4, la curva tensión-deformación a 300 °C tras ECAP presenta una disminución de la ϵ_{UTS} acompañada de un aumento de la ductilidad, especialmente en el material procesado tras ocho extrusiones. Esto es indicativo de la aparición de una recuperación dinámica del material, como se indicó para el Cu-1YMEA4. El inicio de la recuperación a esta temperatura coincide con los resultados de espectroscopia de positrones, que se presentan en el próximo capítulo. A la máxima temperatura del ensayo, el material procesado por ECAP muestra una ductilidad significativamente superior observable en la Figura 5.14, sin embargo, cuando se calcula se estima la deformación uniforme (Ver Figura 5.15 Figura 5.16) los materiales procesados por ECAP presentan una drástica reducción de la elongación uniforme.

El inicio de deformaciones localizadas e inestabilidades plásticas, que da lugar a la aparición de estricción y pérdida de deformación uniforme, está dado por el criterio de Considère [46]. Este indica que las inestabilidades plásticas se producen cuando la velocidad de endurecimiento es igual o superior a la tensión de flujo durante el ensayo de tracción. Cuando los granos del material son muy pequeños, como ocurre en el Cu-0.8YE4/8 se disminuye la capacidad de tener grandes densidades de dislocaciones, lo que hace que el principio de Considère se cumpla a tensiones inferiores. Como se verá en el capítulo VII mediante espectroscopia de positrones, a temperaturas superiores a 300 °C se producen fenómenos de recuperación y recristalización. Esto hace que la densidad de defectos y dislocaciones que inicialmente tiene el material tras ECAP haya disminuido en el ensayo a 500 °C, aumentando el recorrido libre medio de las

dislocaciones y la capacidad de almacenar una mayor densidad de dislocaciones; lo que implica un aumento de la capacidad del material para endurecer por deformación, y de su plasticidad. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos por otros autores en materiales deformados por ECAP [47, 45].

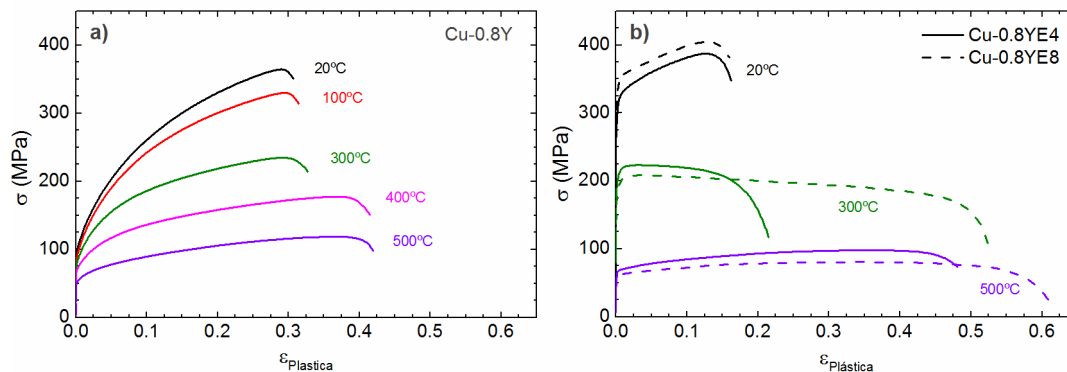


Figura 5.14 Curvas Tensión - Deformación Verdaderas de los materiales Cu-0.8Y sin ECAP (a) y tras procesado por ECAP (b), en el rango de temperaturas RT-500°C.

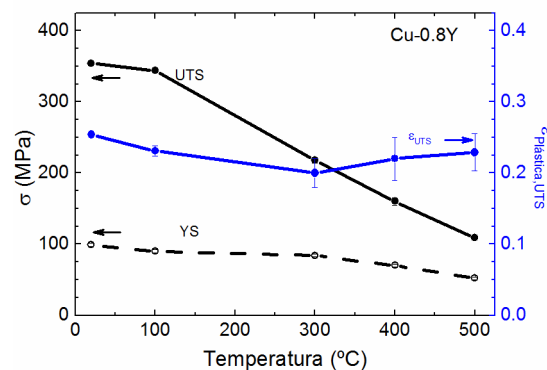


Figura 5.15 Valores del Yield Strength (YS), tensión de saturación (UTS) y deformación uniforme (ϵ_{UTS}) del Cu-1YMN en función de la temperatura.

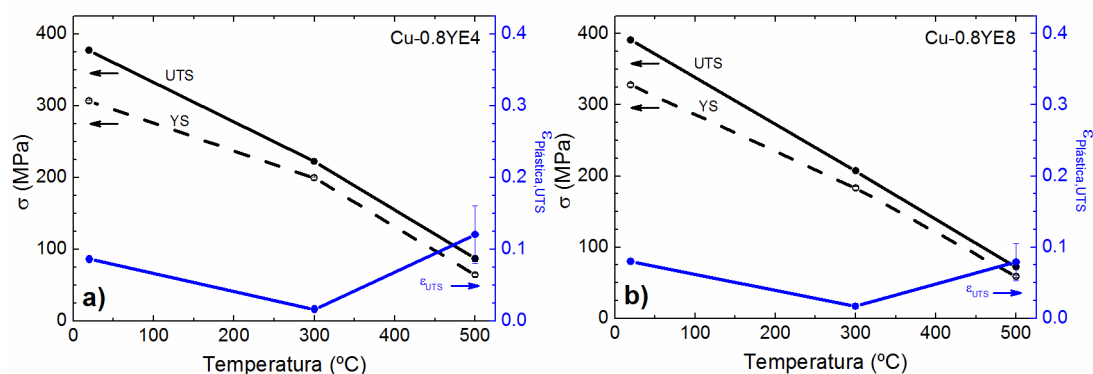


Figura 5.16 Valores del Yield Strength (YS), tensión de saturación (UTS) y deformación plástica uniforme (ϵ_{UTS}) tras procesado por ECAP siguiendo la ruta B_C: (a) cuatro extrusiones, Cu-0.8YE4, y (b) ocho extrusiones, Cu-0.8YE8.

Las Figura 5.17 y Figura 5.18 se muestran las zonas fracturadas de Cu-0.8Y tras HIP y tras procesado por ECAP cuatro (Figura 5.19 Figura 5.20) y ocho pasadas (Figura 5.21 Figura 5.22). Se observan claras diferencias en la fractografía tras el procesado. El

tamaño de los “dimples” es significativamente mayor en el Cu-0.8Y y se observa la formación de grandes grietas cerca de la fractura y en la zona de deformación uniforme. En la Figura 5.17(b) se muestra una grieta típica, que coincide en forma y tamaño con el tamaño y forma esferoidal de las partículas iniciales del polvo, cuyas fronteras se podían identificar en la microestructura del material por estar fuertemente decoradas por precipitados (Figura 4.25 del capítulo IV).

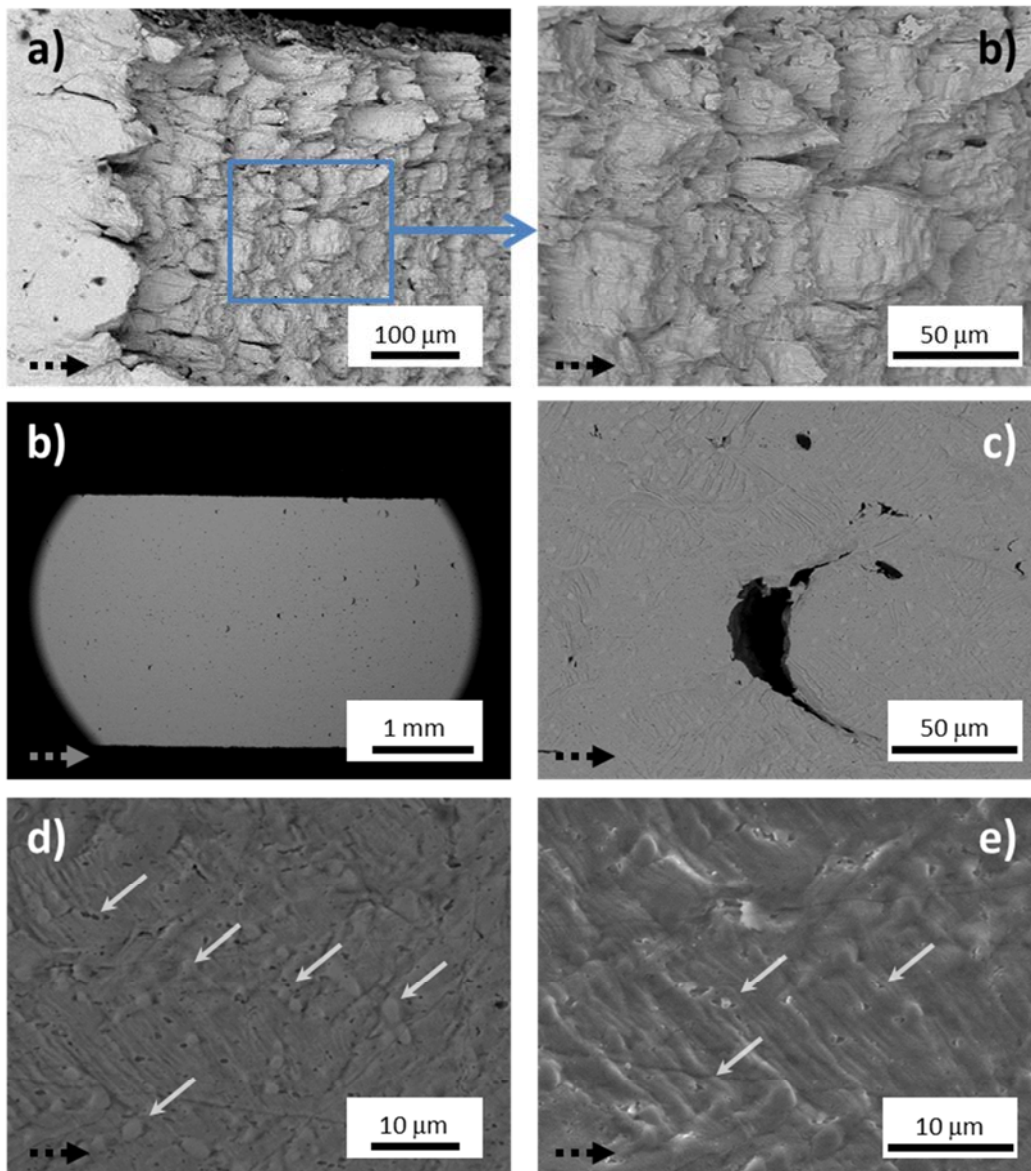


Figura 5.17 Micrografías SEM-BSE de la fractura una probeta de Cu-0.8Y en la superficie paralela a la dirección de tensión. (a) y (b) muestran la superficie de fractura, (c-d) muestran de falta de cohesión de las partículas de polvo y refuerzo con la matriz en la zona deformada lejana a la fractura. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

Por el contrario, tras ECAP se observan menos grietas y de tamaño más pequeño y forma alargada, que suelen estar asociadas a la presencia de alguna partícula rica en itrio. Como se mostró en la descripción de la microestructura, tras ECAP se eliminan las

fronteras fuertemente decoradas por precipitados de las partículas iniciales del polvo prealeado, que actúan con fronteras de unión débil, siendo estos puntos de inicio de la fractura en el Cu-0.8Y.

En todos los materiales se pueden observar bandas de deformación que tienden a orientarse y formar un patrón con la dirección de deformación (Figura 5.19 (e)).

La superficie de fractura de los distintos materiales se muestra en las Figuras 5.17, 19 y 21. Aunque la superficie de fractura en el Cu-0.8Y es homogénea, se observan zonas de forma elipsoidal donde el material ha fallado antes, y que tienen el tamaño y geometría características de la superficie de las partículas del polvo inicial, que habrían provocado el fallo frágil prematuro del material (Figura 5.18(c-d)).

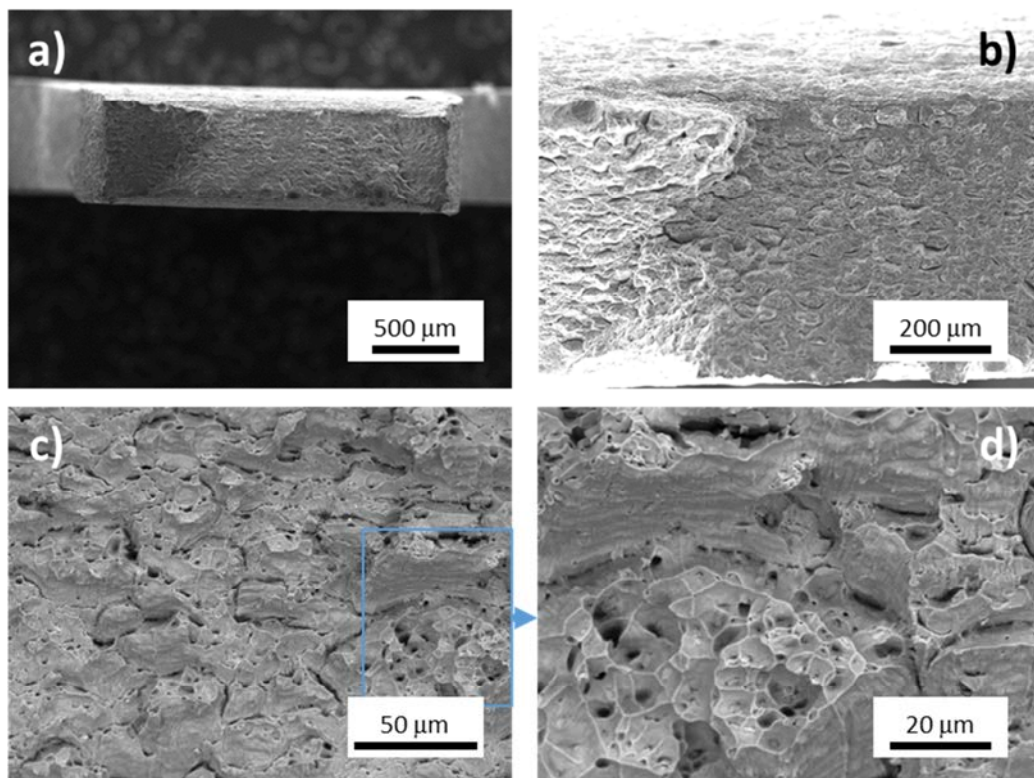


Figura 5.18 Micrografías de Cu-0.8Y SEM-SE(a) SEM-BSE (b, c y d) de Cu-0.8Y sobre la zona de ruptura, vista en la dirección de tensión.

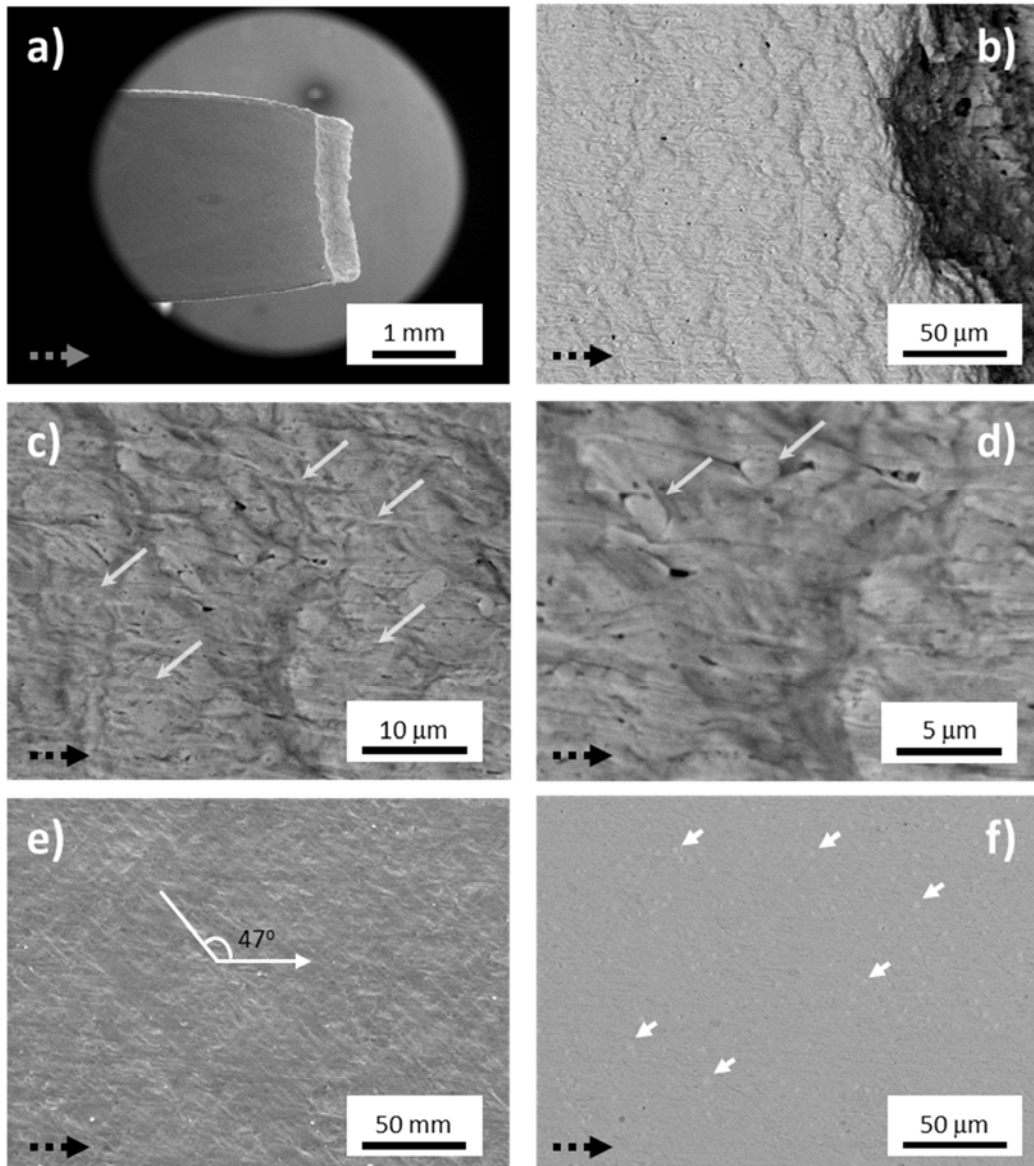


Figura 5.19 Superficie de fractura del Micrografías SEM-BSE de la muestra Cu-0.8YE4 sobre la fractura en la superficie paralela a la dirección de tensión. (a) y (b) muestran la superficie de fractura. (c) y (d) muestran fenómenos de falta cohesión de las partículas de refuerzo con la matriz cerca de la zona de fractura (flechas de color blanco). (e) muestra el ángulo de las bandas de deformación y (f) la ausencia de grietas en la zona deformada lejos de la superficie de fractura, aun siendo visibles las partículas de refuerzo indicadas con flechas de color blanco. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

En el interior de estas regiones se aprecia la formación de *dimples* de gran y pequeño tamaño, indicando que la fractura es dúctil. Los *dimples* de mayor tamaño tienen una separación similar al tamaño de grano, y serían responsables de la ruptura intergranular. En otras zonas se observan *dimples* de pequeño tamaño que indicarían una ruptura intergranular. Las cavidades que se observan en la fractura están asociadas a la presencia de partículas ricas en itrio.

Tras ECAP la fractografía cambia. Como se observa en las Figuras 5.19 y 5.21, la superficie de fractura es muy homogénea. Solo se observa la presencia de dimples de mayor y menor tamaño y de cavidades que se encuentran asociadas a la presencia de partículas. La gran abundancia de dimples de tamaño similar al tamaño medio de grano, indica que la fractura tras ECAP tiene un fuerte carácter intergranular. El material tiene un comportamiento plástico, como muestra la estricción de la probeta en las Figuras 5.17(a), 5.19(a) y 5.21(a). Además se observa la formación de microgrietas en las zonas cercanas a la superficie de la fractura, normalmente asociadas a la presencia de partículas ricas en itrio de mayor tamaño. Dado que dichas partículas se encuentran preferencialmente decorando las fronteras de grano, estas actuarían como puntos de nucleación de las grietas, dando lugar a una fractura intergranular.

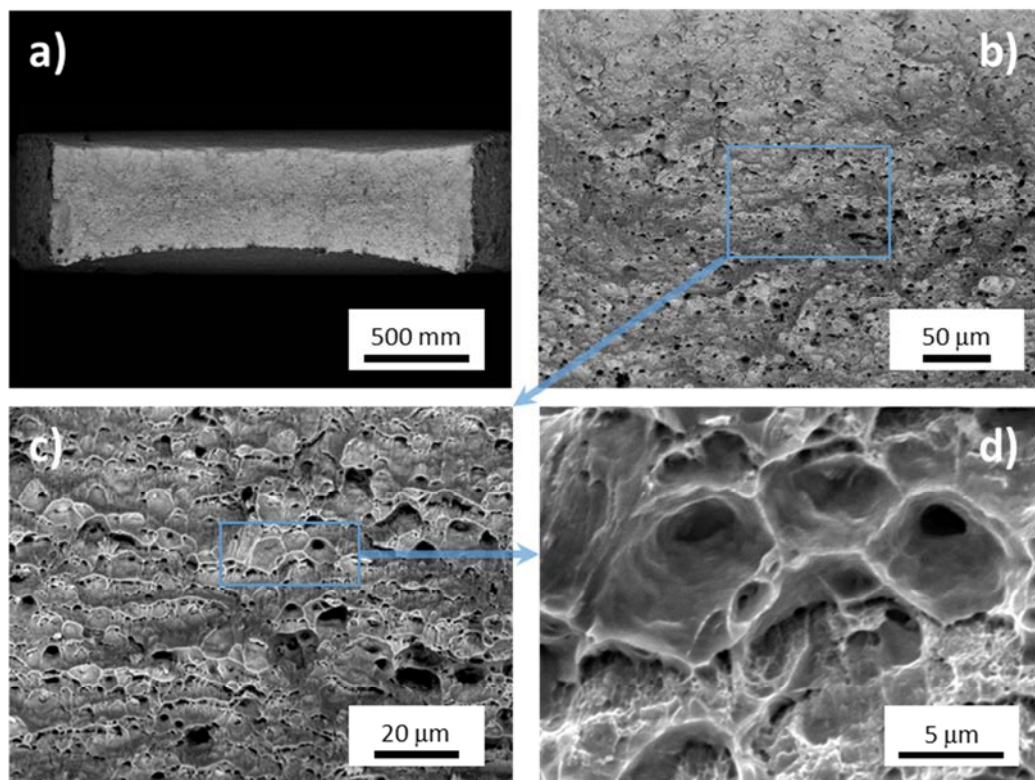


Figura 5.20 Superficie de fractura del Cu-0.8YE4: (a, b y c) micrografías SEM-BSE y (d) SEM-SE.

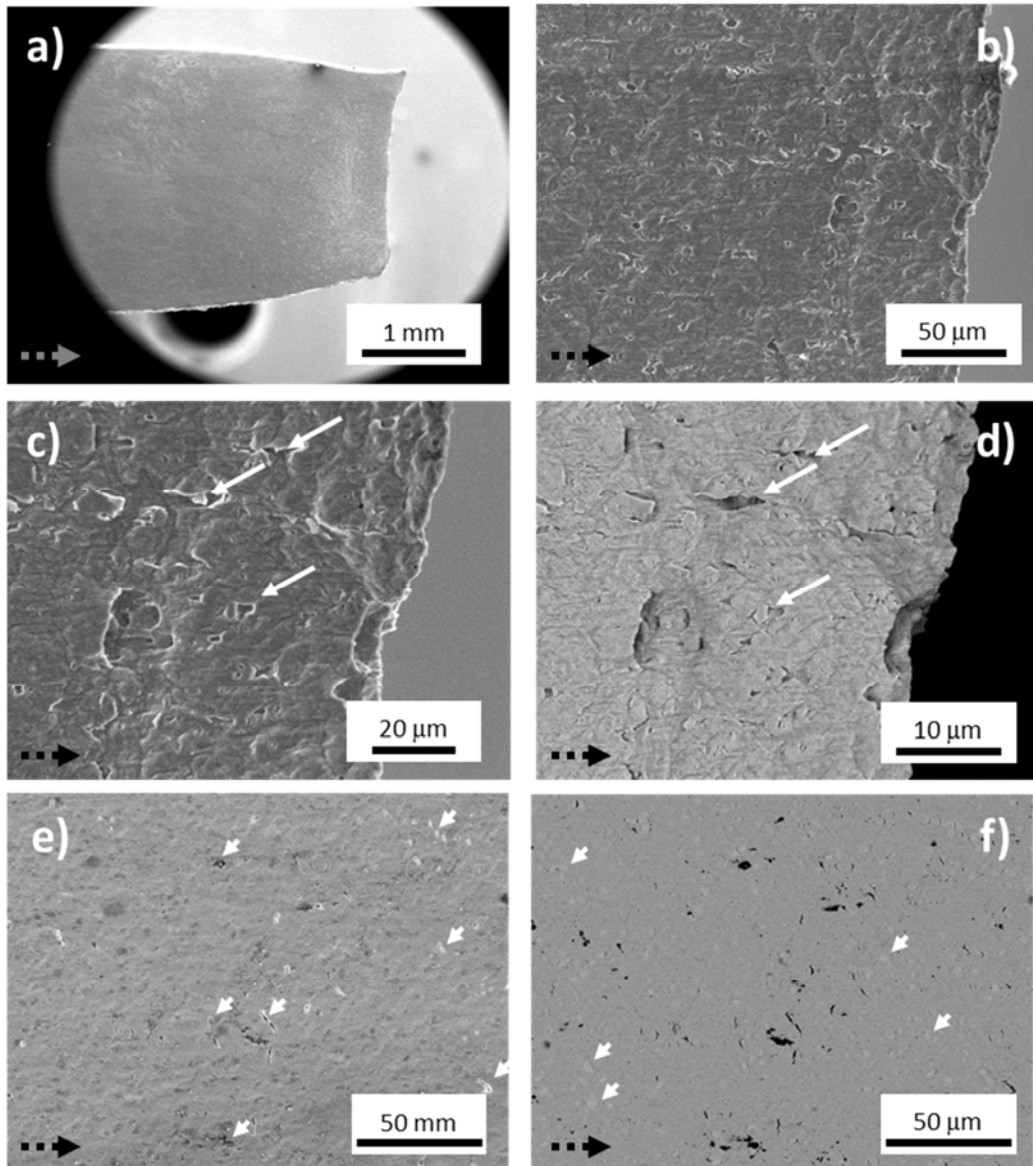


Figura 5.21 Micrografías SEM-SE de la muestra Cu-0.8YE8 sobre la fractura en la superficie paralela a la dirección de tensión (a-d), y en un área de la zona deformada lejos de la fractura (e) y (f). La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

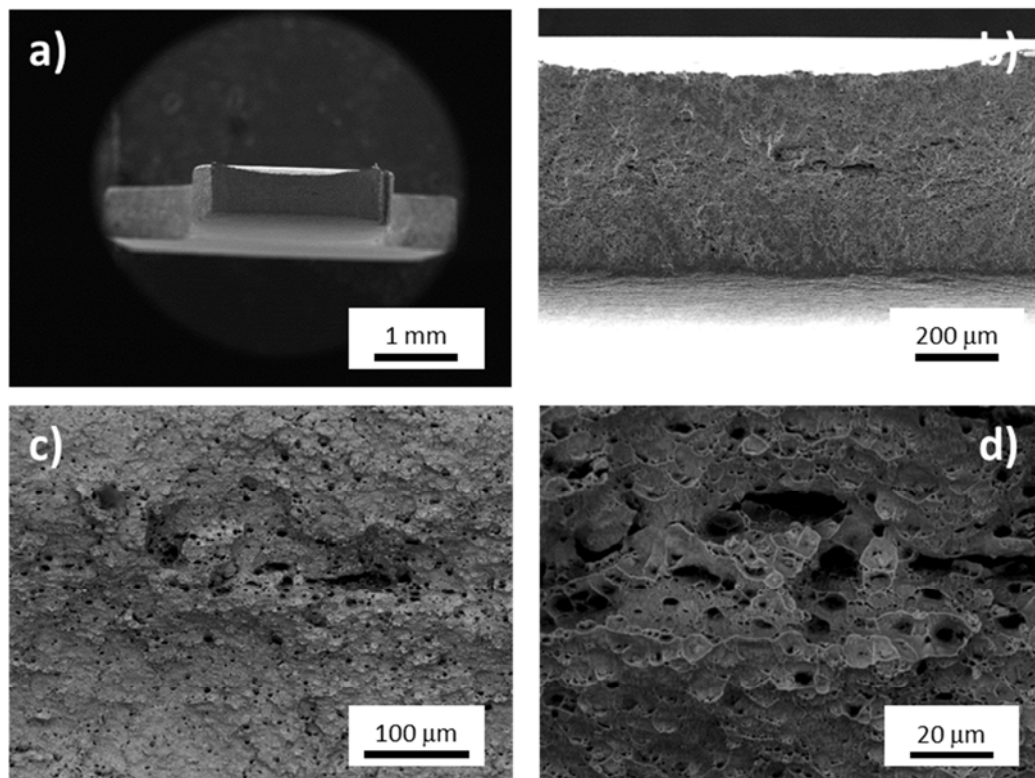


Figura 5.22 Superficie de fractura del Cu-0.8Y (a-b) imagen SEM-SE y (c-d) SEM-BSE.

3.4 Cu-0.8Y molido

A continuación, se procede a estudiar las propiedades mecánicas del último material, obtenido a partir del polvo atomizado Cu-0.8Y tras realizar un proceso de molienda. Las curvas de tracción obtenidas en el rango de temperaturas 20-500 °C se muestran en la Figura 5.23. Se observa que siguen el mismo comportamiento descrito para los materiales producidos directamente a partir del Cu-0.8Y, tanto antes como tras el procesado por ECAP, siguen el comportamiento que caracteriza las aleaciones de cobre y de materiales procesados por ECAP. Una vez superado el Yield Strength se observa un endurecimiento del material por deformación, el cual disminuye al aumentar la temperatura. La principal diferencia es que presentan un aumento significativo de la resistencia mecánica con una pérdida de ductilidad, incluso a temperaturas del orden o superiores a 300 °C en comparación con el resto de materiales Cu-Y producidos. Además, en el material procesado por ECAP tan bien se observa a 300 °C un cambio de comportamiento en la curva tensión-deformación (ver Figura 5.23), con un decrecimiento de la tensión verdadera al aumentar la deformación tras superar el límite elástico. Como ya se ha descrito detalladamente para el Cu-0.8Y esto se debe a la presencia de fenómenos de recuperación y recrystalización dinámica a esa temperatura, que son confirmados por los experimentos de espectroscopia de aniquilación de positrones.

Al igual que Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8, a 500 °C aumenta la plasticidad y la deformación uniforme del material. Este cambio de comportamiento se debe a que el material estuvo en el horno de ensayo mecánico noventa minutos en atmósfera de Ar antes de iniciarse el ensayo, para garantizar la estabilidad térmica del sistema. A esa temperatura ya se han producido la recuperación e inicio de la recrystalización del material, lo que le permite acomodar mayor deformación plástica, como ya se ha explicado.

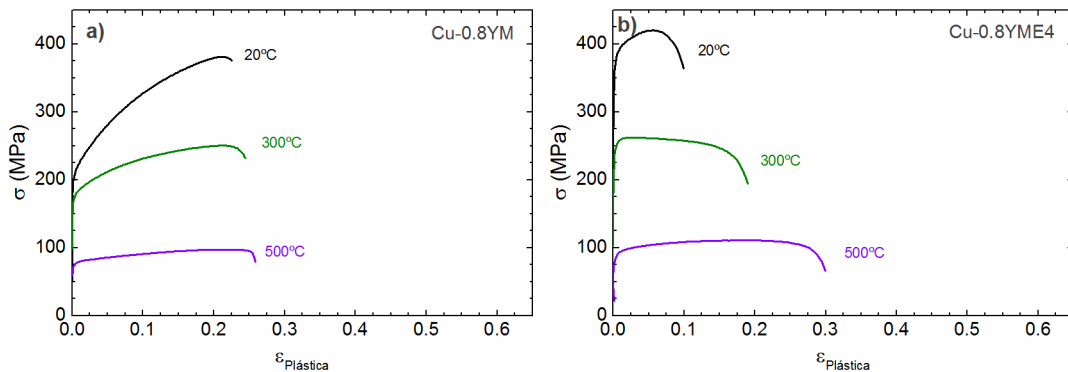


Figura 5.23 Curvas Tensión - Deformación Verdaderas obtenidas para las probetas sometidas a ensayos de tracción de Cu-0.8YM (a) y el procesado por ECAP (b) en el rango de RT-500°C.

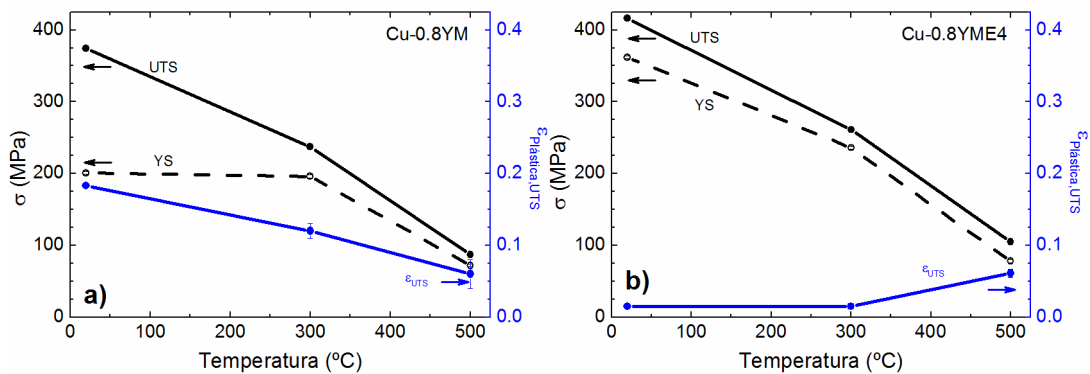


Figura 5.24 Valores del Yield Strength (YS), tensión de saturación (UTS) y deformación plástica uniforme (ϵ_{UTS}) del Cu-1YMN en función de la temperatura: (a) tras compactación y sinterizado por HIP, Cu-0.8Y, y (b) tras procesado por ECAP Cu-0.8YME4.

El análisis de la fractografía de Cu-0.8YM se muestra en la Figura 5.25 y 5.25. En las proximidades de la fractura se observan los efectos de la estricción. También se aprecian algunas líneas de deformación que son perpendiculares a la dirección de la tensión (Figura 5.25 (b)). Cerca de la misma zona, (Figura 5.25 (c-d)), se aprecian frentes de deformación y también micro-grietas, e incluso en la zona deformada lejos de la fractura (Figura 5.25 (e-f)).

En lo que se refiere a la superficie de fractura, Figura 5.26, se observan cavidades (dimples) cuyas fronteras coinciden con las de los granos, lo cual indica que la fractura es principalmente dúctil e intergranular.

La fractografía del material procesado por ECAP, Cu-0.8YE4, tiene muchas similitudes con lo encontrado en el material sin ECAP. En la Figura 5.27 puede apreciarse la aparición de los fenómenos asociados a la estricción en las proximidades de la fractura. En la superficie de la fractura (Figura 5.28) se observan cavidades (dimples), que de nuevo están limitadas por las fronteras de grano, indicando que la fractura es principalmente dúctil e intergranular; no obstante, también se observan algunas zonas en la que la fractura es intragranular.

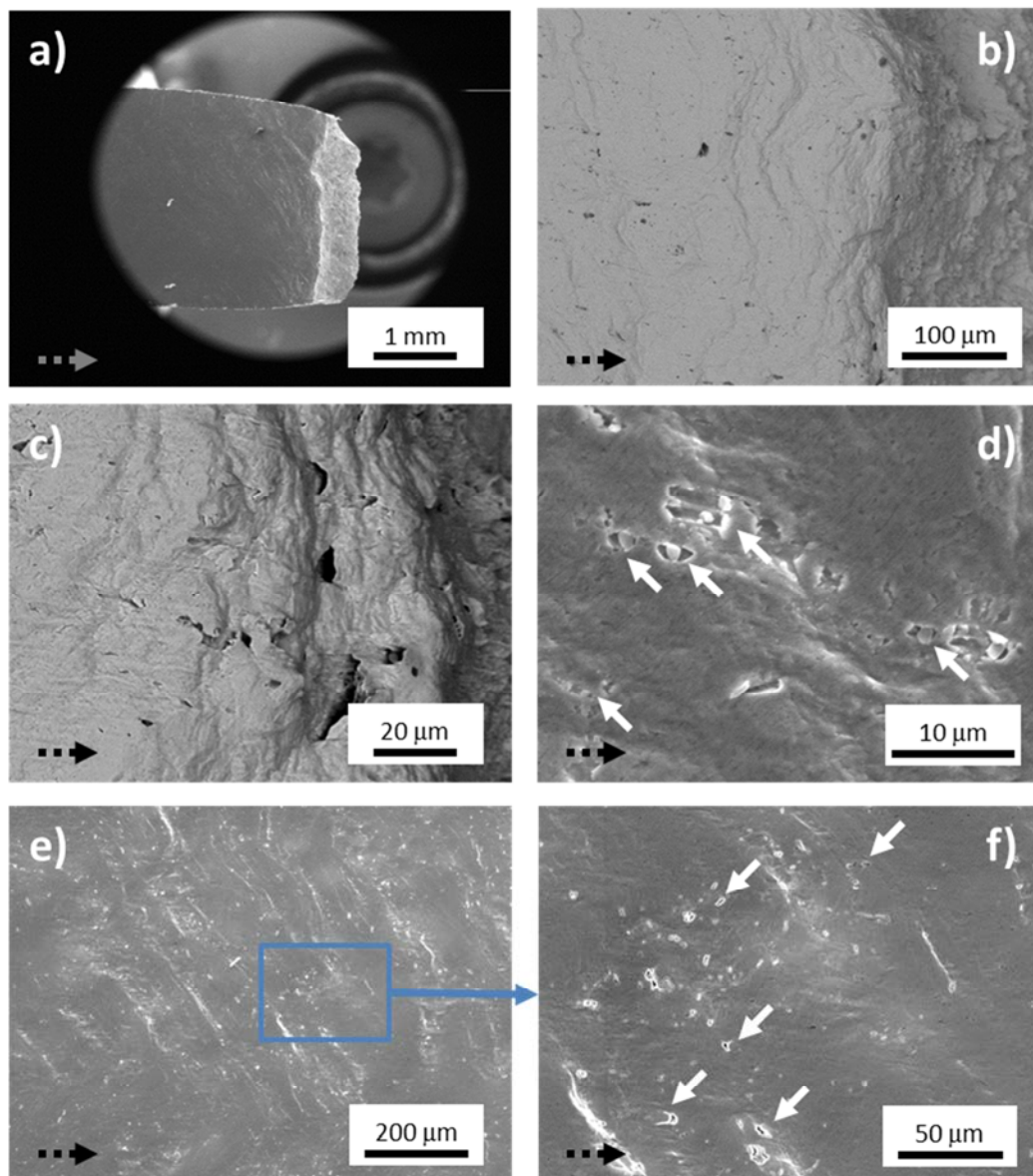


Figura 5.25 Micrograffías de la superficie lateral de la probeta del Cu-0.8YM fracturada: (a), (d) y (e) micrograffías SEM-SE, y (b), (c) y (f) micrograffías SEM-BSE. (a-d) muestran la zona de fractura en la que se señalan fenómenos de falta de cohesión de la matriz y la partícula de refuerzo (figura d señalada con flechas de color blanco). La zona deformada lejos de la zona de fractura se presenta en las figuras (e) y (f) resaltando en (f) fracturas debidas a la falta de cohesión de la partícula de refuerzo y la matriz. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

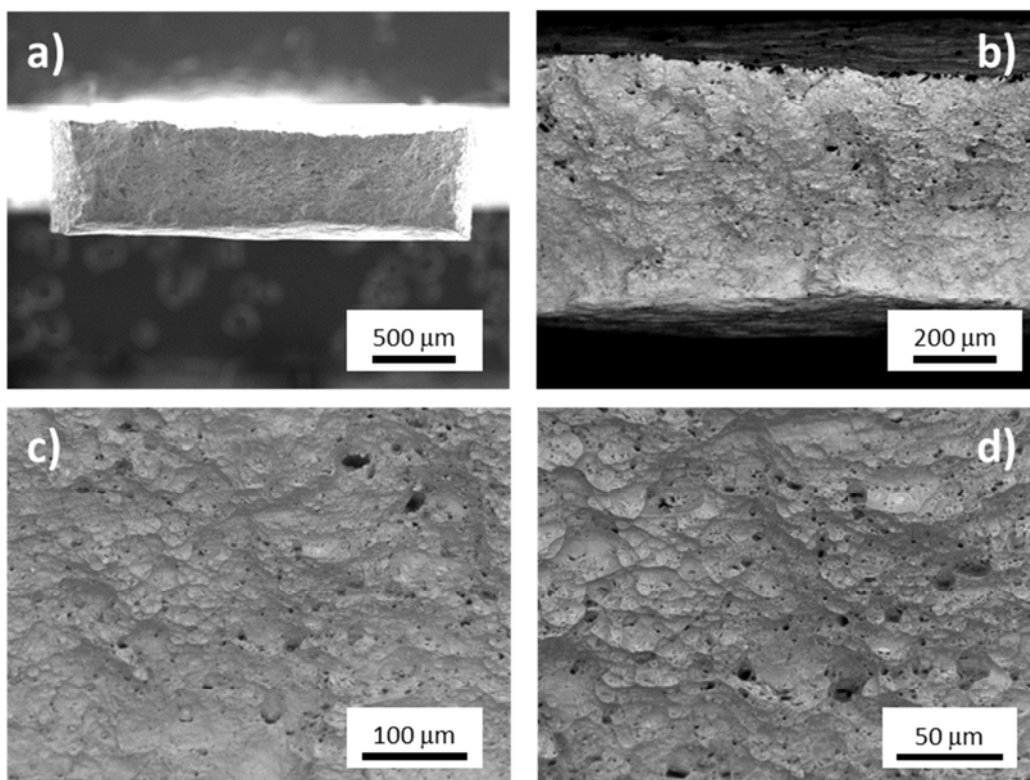


Figura 5.26 Superficie de fractura del Cu-0.8YM: (a) micrografías SEM-SE y (b-d) SEM-BSE.

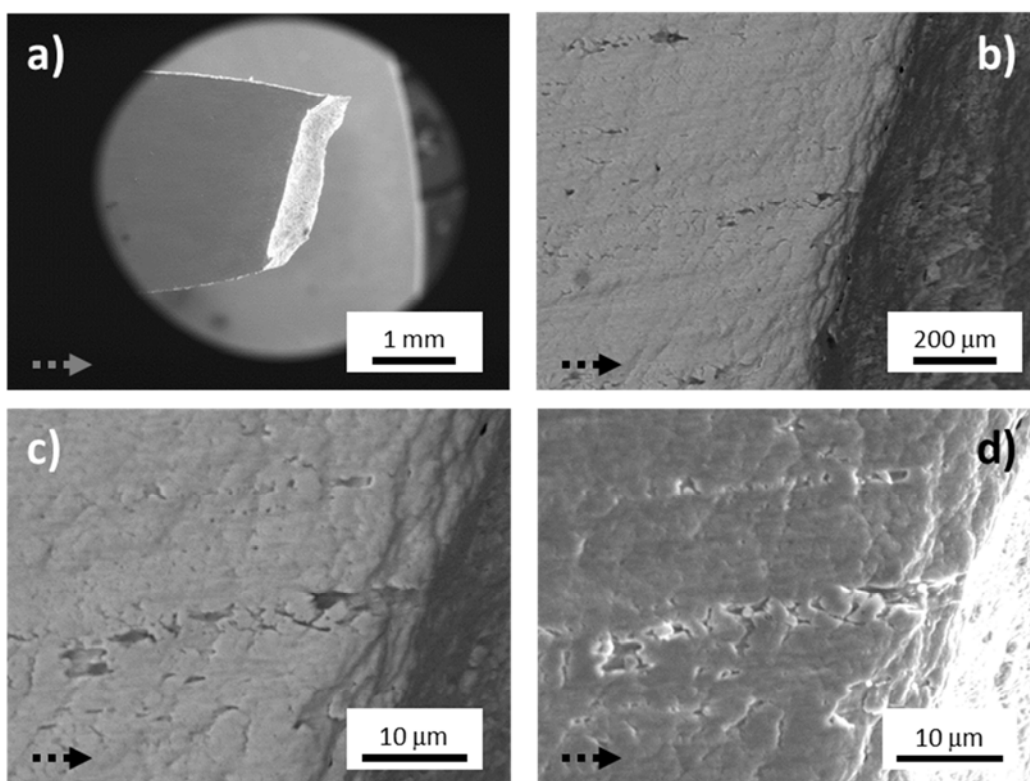


Figura 5.27 Micrografías de la superficie lateral de la probeta del Cu-0.8YME4: (a y d) micrografías SEM-SE, y (b y c) micrografías SEM-BSE. La flecha discontinua indica la dirección de la tensión aplicada.

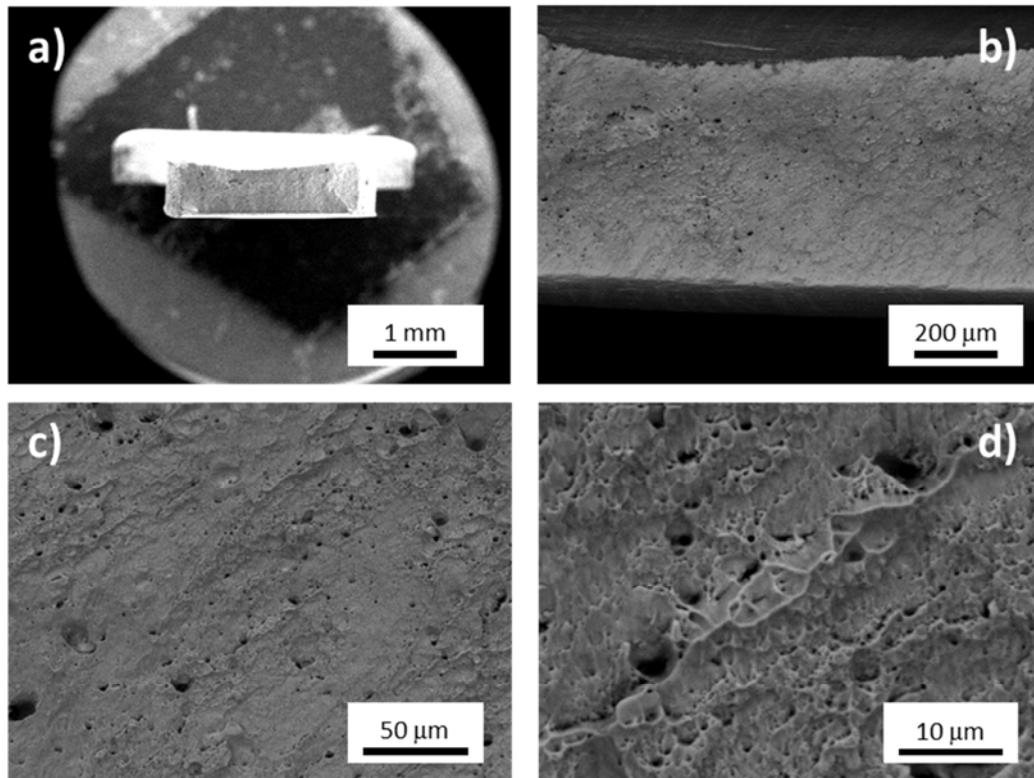


Figura 5.28 Superficie de fractura del Cu-0.8YME4: (a) micrografías SEM-SE (a) y SEM-BSE (b-d).

4. Caracterización del endurecimiento por deformación

El endurecimiento por deformación que muestran los metales policristalinos ha sido objeto de numerosos estudios, pero actualmente no existe un marco teórico que permita su comprensión completa, especialmente cuando las tensiones aplicadas son grandes comparadas con la resistencia del material. Para monocristales, los procesos de endurecimiento están bien establecidos y se observa en la evolución de las curvas tensión-deformación verdadera, que pasan por tres estados característicos que se han denotado como I, II, y III en la literatura (para una descripción detallada [48]). En los materiales policristalinos los mecanismos de endurecimiento son más complejos, encontrándose activos varios a la vez. Para materiales sometidos a deformaciones extremas, como los obtenidos mediante torsión o trefilado, se han llegado a proponer nuevos estados denominados IV y V, que complican la interpretación de los mecanismos de endurecimiento [49]. El estado IV sería el responsable de alcanzar una velocidad de endurecimiento constante tras su disminución con la tensión aplicada durante el estado III. El estado de deformación V es independiente de los anteriores según Seeger [50], alcanzándose un estado estacionario donde no se observaría endurecimiento. Zehetbauer et al. [49] lo atribuyen a la generación y absorción de defectos puntuales.

Actualmente sigue existiendo controversia sobre la causa y existencia de los estados IV y V como procesos independientes [51]. En cualquier caso, estos dos últimos estados no han sido observados en las curvas σ - ϵ obtenidas en materiales procesados por ECAP o en los ensayos de tracción, debido a la aparición de las inestabilidades plásticas que dan lugar a la aparición de la estricción [52].

El análisis de las curvas tensión-deformación mediante modelos empíricos en la región de deformación uniforme se emplea con frecuencia para analizar el comportamiento plástico de los materiales y el endurecimiento por deformación que experimentan. Para poder predecir la curva de tensión-deformación y los mecanismos de endurecimiento asociados a la producción, evolución, interacción y aniquilación de las dislocaciones, se requiere una gran cantidad de parámetros y el uso de multitud de técnicas experimentales, aplicando en muchos casos el uso de marcos explicativos no completamente satisfactorios, mientras que la descripción del endurecimiento por deformación aplicando modelos es muy directo y depende de pocos parámetros [51, 53, 22]. La determinación de dichos parámetros permite identificar los mecanismos responsables del endurecimiento por deformación y predecir la resistencia a la fluencia con la temperatura.

Para seleccionar el modelo a utilizar para el análisis de las curvas σ - ϵ , se ajustaron todos los resultados experimentales de la región de deformación uniforme a los modelos de Hollomon, Ludwik y Voce, [51, 54, 55, 11], que se encuentran descritos en el anexo V. Posteriormente se analizaron los resultados de los ajustes mediante el coeficiente de correlación de Pearson. Este permite establecer el grado de correlación entre dos variables aleatorias, en este caso el modelo y los datos experimentales. El coeficiente de Pearson puede tomar valores entre 1 y -1; siendo el valor de 1 cuando existe una correlación de proporcionalidad exacta y cero cuando no existe correlación alguna.

La Figura 5.29 muestra el coeficiente de Pearson obtenido para los tres modelos. Se observa claramente que el modelo de Voce describe con fidelidad el comportamiento de las curvas de tracción en todos los materiales y condiciones de ensayo, mostrando poca dispersión frente a los otros modelos considerados. Por tanto el análisis de los resultados experimentales se limitó a este modelo. En las Figura 5.30 (a-c) se muestra la buena correspondencia entre los valores obtenidos a partir de las curvas experimentales y las obtenidas mediante el modelo de Voce de Yield Strength (YS), tensión de saturación (UTS) y elongación uniforme.

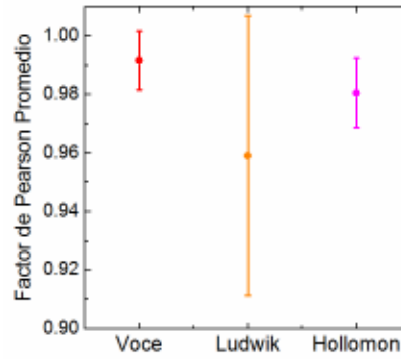


Figura 5.29 Coeficiente de Pearson mostrando la bondad de los modelos de Voce, Ludwik y Hollomon. La dispersión del coeficiente de Pearson muestra su variación en el ajuste obtenido de las curvas σ - $\epsilon_{Plástica}$ verdadera en el rango de temperatura RT-500 °C de la respuesta en tracción.

En el modelo de Voce viene dado por la siguiente expresión [54, 56]:

$$\sigma = \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_I) \exp\left(-\frac{\epsilon_p}{\epsilon_C}\right) \quad (1)$$

Donde σ_s es la tensión de saturación para el flujo plástico, σ_I es la tensión crítica para el inicio de la deformación plástica, tensión para $\epsilon_p = 0$, ϵ_p es la deformación plástica y ϵ_C es una deformación crítica característica de Voce a partir de la cual se puede obtener la deformación plástica uniforme máxima. En la Figura 5.31 se muestra el excelente ajuste del modelo de Voce a las curvas de tensión-deformación plástica verdadera para todas las temperaturas de ensayo, recogándose de la Tabla 5.2 a la Tabla 5.9 los valores optimizados de los parámetros de Voce: σ_s , σ_I y ϵ_C

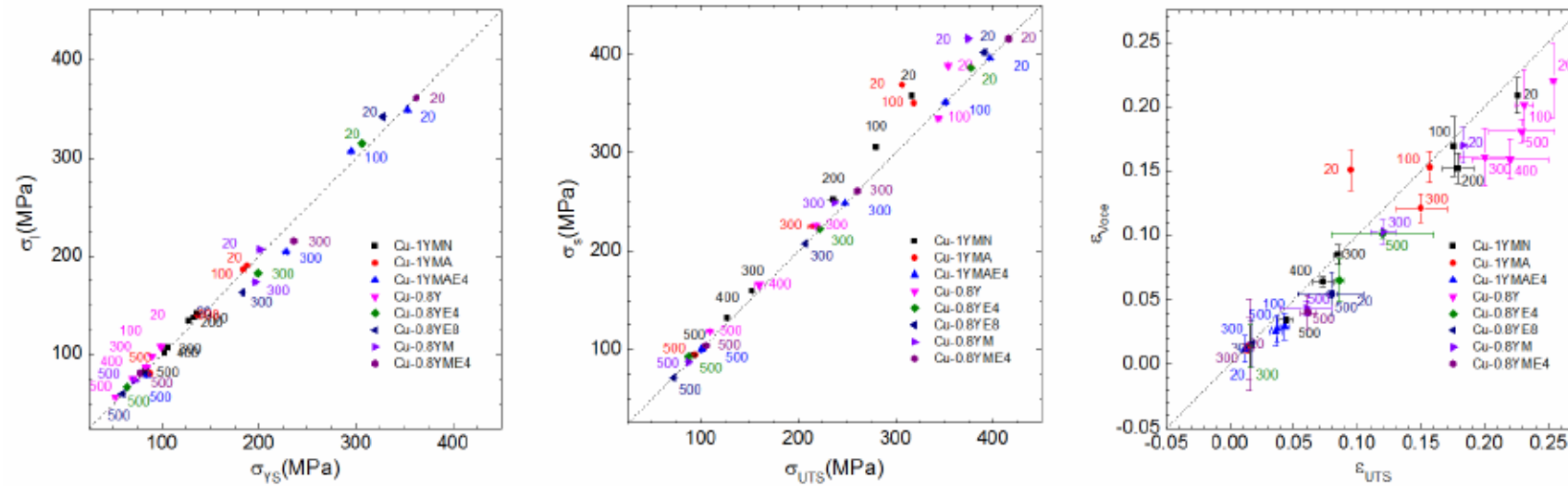


Figura 5.30 Comparación de los valores calculados a partir del ajuste del modelo de Voce con los parámetros obtenidos de los datos experimentales en las curvas σ - $\epsilon_{Plástica}$: Deformación plástica-YS (a), Tensión de saturación-UTS (b) y elongación plástica uniforme (c).

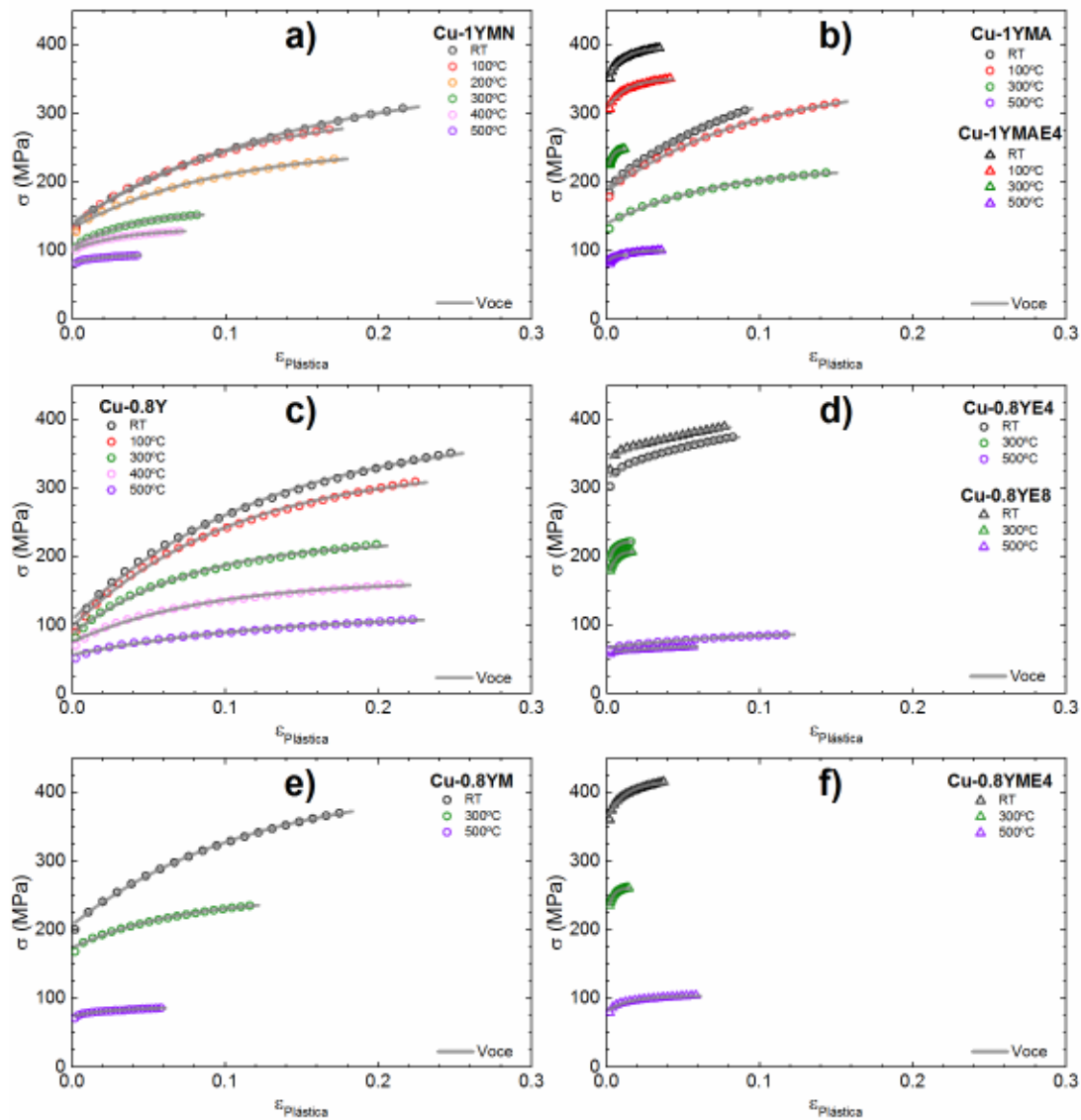


Figura 5.31 Figura Voce: Comparación de las curvas tensión-deformación verdadera obtenidas de los datos experimentales (símbolos) comparadas con el ajuste al modelo de Voce (curva a trazos). Sólo se representa la zona de deformación uniforme, dado que el modelo de Voce no es aplicable para deformaciones superiores a esta. (a) Cu-1YMN, (b) Cu-1YMA y Cu-1YMAE4, (d) Cu-0.8Y, (e) Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8, (e) Cu-0.8YM, y (f) Cu-0.8YME4.

La correlación entre los valores predichos por los parámetros del ajuste, σ_s , σ_i y ϵ_c , y los σ_{YS} , σ_{UTS} y ϵ_{UTS} determinados a partir de las curvas σ - $\epsilon_{plástica}$, se muestra en la Figura 5.30. La deformación plástica uniforme se ha calculado imponiendo la condición $\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_p} = \sigma_s$ a la ecuación (1). Se observa una excelente correspondencia con los valores obtenidos de los datos experimentales con excepción de una mayor dispersión de los valores calculados para σ_{UTS} y ϵ_{UTS} a menor temperatura, 20-100 °C, especialmente en los materiales ensayados directamente tras compactación y sinterizado por HIP. Es importante señalar que en las curvas ingenieriles de tensión-deformación para los ensayos a menor temperatura, la estricción observada en la probeta fracturada es en

general poco significativa, indicando que el fallo pudo alcanzarse antes de llegar a alcanzar o cerca de la tensión máxima y a que el comportamiento mixto dúctil-frágil observado en la fractografía a esas temperaturas, introduce un error importante en la determinación experimental de σ_{UTS} y ε_{UTS} .

En la Figura 5.32 se muestra la velocidad de endurecimiento por deformación calculada a partir de las curvas experimentales σ - $\varepsilon_{Plástica}$ como $\theta = \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)$, normalizada por el módulo de cizalla $\mu(T)$ [57] para la temperatura del ensayo, en función de la tensión de deformación normalizada (σ/σ_s) para todos los materiales ensayados a distintas temperaturas. En general, las curvas muestran un comportamiento similar, con una rápida disminución de θ al aumentar la tensión. En los materiales obtenidos por molienda ensayados en el rango de temperatura de 20 a 300 °C estado as-HIP se observa tras la rápida caída inicial de θ con la tensión esta tiende a un comportamiento lineal. Dicho comportamiento es característico del estado de deformación III en los metales FCC y en los aceros ferríticos [58, 51]. Según la ecuación lineal propuesta por Kocks-Mecking [59, 60] se puede ajustar a una relación lineal en un amplio rango de temperaturas:

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \quad (2)$$

Donde θ_0 es la velocidad inicial de endurecimiento. Esta relación coincide con la predicción de la ley de Voce. Calculando la velocidad de endurecimiento a partir de la ecuación (1) se obtiene:

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_s}{\varepsilon_p} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \quad (3)$$

Por lo tanto, Voce ofrece una estimación directa del valor θ_0 , que se puede comparar con el comportamiento asintótico de las curvas θ - σ experimentales en las regiones donde domina un estado de formación.

Este comportamiento lineal para el estado de deformación III mostrado por los metales F.C.C. se observa en la Figura 5.32, donde el valor estimado para θ_0 en los materiales en el estado as-HIP para el rango de temperatura 20-300 °C es: $\theta_0^{Cu-1YMA} \approx 0.09 \mu(T)$, $\theta_0^{Cu-0.8Y} \approx 0.08 \mu(T)$ y $\theta_0^{Cu-0.8YM} \approx 0.09 \mu(T)$. Cu-1YMN presentaba una gran dispersión en el cálculo de θ_0 , con valores entre $\approx 0.06 \mu(T)$ y $\approx 0.08 \mu(T)$, lo cual puede deberse a la gran dispersión de las curvas experimentales σ - ε a consecuencia de la presencia de inhomogeneidades en el material. Cabe destacar que la dependencia con la temperatura de la tensión de deformación plástica crítica de Voce, ε_c , muestra una fuerte dependencia con la temperatura para todos los materiales en el estados as-HIP, que se reduce drásticamente tras el procesado por ECAP, como muestran la Figura 5.32. Este mismo

comportamiento se refleja en la dependencia de la deformación plástica uniforme con la temperatura, que se observó en las Figuras 5.8, 5.15 y 5.23.

En la Figura 5.32 se observa el cambio drástico que experimentan las curvas tras el procesado por ECAP a temperaturas en torno a $\sim 400^\circ\text{C}$, indicando que las mejoras en la tensión de fluencia desaparecen a dichas temperaturas, que son superiores a la del procesado por ECAP.

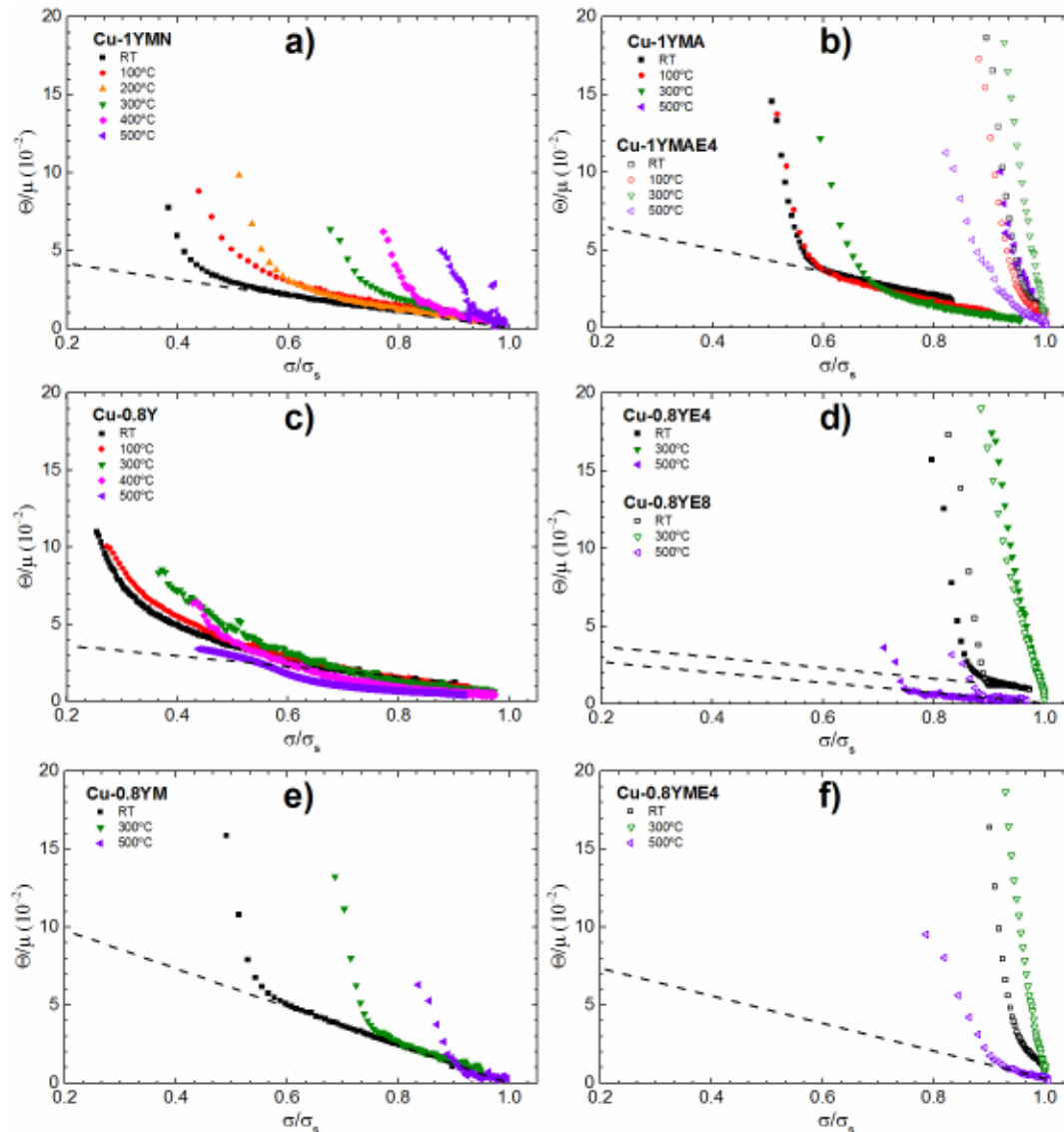


Figura 5.32 Velocidad de endurecimiento por deformación normalizada por el módulo de cizalla $\mu(T)$ para la temperatura del ensayo obtenida en a partir de las curvas experimentales σ - $\epsilon_{\text{Plástica}}$ como $\theta = (d\sigma/d\epsilon)$ en función de la tensión de deformación normalizada (σ/σ_s). (a) Cu-1YMN, (b) Cu-1YMA y Cu-1YMAE4, (d) Cu-0.8Y, (e) Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8, (e) Cu-0.8YM, y (f) Cu-0.8YME4.

Por otra parte, la dependencia con la temperatura de la tensión de flujo es prácticamente lineal cuando se alcanza el estado estacionario, como muestran los valores normalizados

de la tensión de saturación σ_s , con los valores normalizados de la temperatura (Figura 5.33). Donde tan solo se muestran los resultados para σ_s por ser equivalentes a σ_{UTS} .

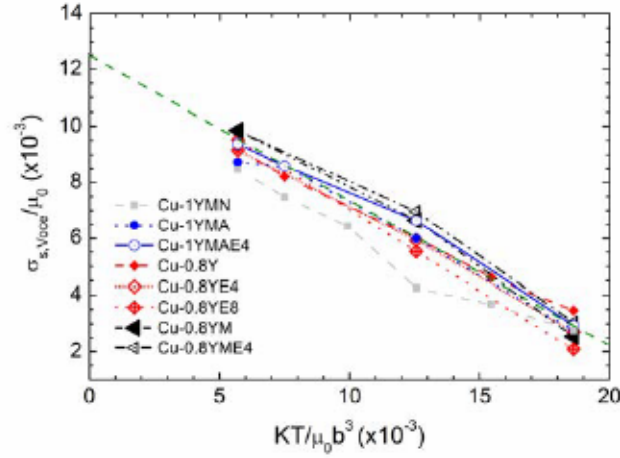


Figura 5.33 Valores normalizados con el módulo de cizalla de la tensión de saturación, cuando se alcanza el estado estacionario, frente a la temperatura normalizada. Se observa un comportamiento lineal independientemente de la temperatura y procesado. Todos los materiales muestran comportamientos muy similares. Los factores de normalización son la constante de Boltzmann, el coeficiente de cizalla a cero absoluto y el vector de Burgers (para Cu puro) [61].

La dependencia de la tensión de flujo con la temperatura se puede obtener de la dependencia con la temperatura de la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ a una tensión dada, que se puede expresar mediante una ley de Arrhenius como [62]:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (4)$$

Donde ΔH es la entalpía de activación, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y $\dot{\gamma}_0$ se puede expresar $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 t_w^{-1}$; siendo γ_0 la tensión de cizalla necesaria para que una dislocación supere un obstáculo y t_w el tiempo medio de una dislocación para superar el obstáculo a una temperatura y tensión. Tanto ΔH como $\dot{\gamma}_0$ dependen en general de la temperatura y tensión aplicada. La dependencia funcional de dichos parámetros debe ser establecida para poder calcular de forma fiable la dependencia con la temperatura de la tensión de flujo.

Cuando una dislocación móvil es anclada en un obstáculo discreto y este experimenta una tensión efectiva de cizalla resuelta, τ_{ef} , la entalpía de activación para que la dislocación supere el obstáculo puede expresarse como:

$$\Delta H = \Delta U - (\tau - \tau_l)V^* \quad (5)$$

siendo ΔU la energía de activación, $(\tau - \tau_l) = \tau_{ef}$, V^* el volumen de activación, τ es la tensión aplicada efectiva que mueve la dislocación, "applied resolved shear stress", τ_l es una tensión opuesta debido al largo alcance del campo de tensiones creado por las

dislocaciones y es independiente de la temperatura. El volumen de activación se puede expresar como $V^* = \Delta A b$; donde, ΔA es la sección efectiva de interacción de la dislocación con el obstáculo y b el módulo del vector de Burgers. Si introducimos la ecuación (5) en la (4) y tenemos en consideración la relación que hay entre τ y γ con la tensión aplicada, σ , y la subsiguiente deformación, ε , mediante el factor de Taylor M_T , la dependencia con la temperatura de la tensión aplicada viene dada por:

$$\sigma = \left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U \right) - \frac{M_T}{V^*} k T \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}} \right) \quad (6)$$

En Figura 5.34 se ha representado para todos los materiales la tensión de flujo, σ , en función de la temperatura para distintos grados de deformación plástica y la misma velocidad de deformación. Se puede observar que hay una clara dependencia no lineal de σ con la temperatura, indicando que alguno de los parámetros de la ecuación (6), σ_l , ΔU y V^* pueden depender de σ o/y T .

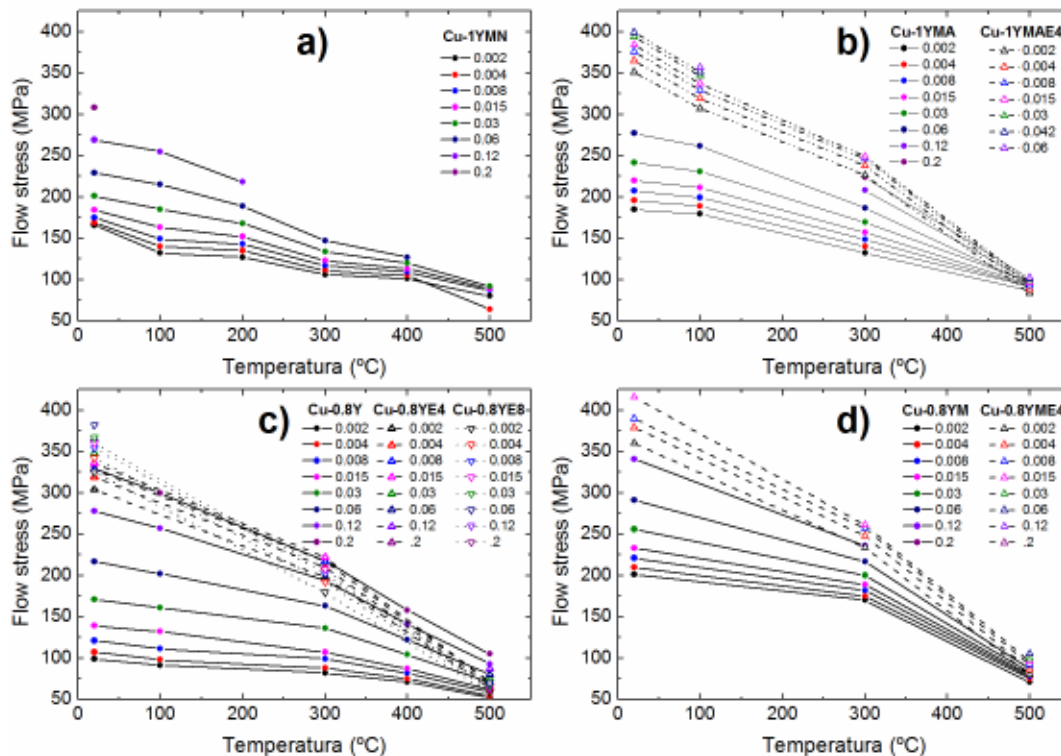


Figura 5.34 Tensión de flujo σ para distintos grados de deformación plástica en función de la temperatura: (a) Cu-1YMN, (b) Cu-1YMA y Cu-1YMAE4, (c) Cu-0.8Y, Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8, y (d) Cu-0.8YM y Cu-0.8YME4.

Sin embargo, la Figura 5.33 muestra que los valores de tensión de saturación σ_s , así como los de σ_{UTS} , presentan un aceptable comportamiento lineal con la temperatura independientemente de si fueron ensayados en el estado as-HIP o tras procesado por ECAP. El ajuste de los datos a una recta nos permite obtener el valor de los coeficientes $\left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U \right)$ y $\frac{M_T}{V^*} k T$ para el estado estacionario. Sus valores se recogen en las Tabla

5.10 y Tabla 5.11. Se observa que los coeficientes presentan muy poca variación entre los distintos materiales, excepto para el Cu-1YMN. Si exceptuamos el Cu-1YMN, del ajuste todos los materiales se obtiene un valor promedio para estado estacionario de $\frac{M_T}{V^*/b^3} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)$ y $\frac{M_T}{b^3} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)$ de $(12.5 \pm 3) \times 10^{-3} \mu_0$ y $((520 \pm 20) \times 10^{-3} \mu_0$, respectivamente.

A partir del primer coeficiente, se puede determinar el valor característico del volumen de activación V^* utilizando el factor de Taylor para el cobre sin textura, $M_T = 3.06$, la velocidad de deformación aplicada $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ y un valor apropiado de $\dot{\epsilon}_0$. Este último se puede estimar de $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 t_w^{-1}$ usando los valores del cobre puro, $\dot{\gamma}_0 \cong 10^{-4}$ y $t_w^{-1} \cong 10^{11} \text{s}^{-1}$ [51]. Cabe recordar, que los materiales obtenidos por ruta pulvimetalúrgica y compactación isostática no presentan ninguna textura cristalográfica, y que los materiales procesados por ECAP mostraron una textura débil, como ya se mostró. Por tanto, usar el factor de Taylor del cobre con una orientación aleatoria de granos es una buena aproximación. Por tanto, introduciendo el valor de $\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right) \cong 10^{11}$, se obtiene un resultado de V^* de $\cong 180 \times b^3$, que concuerda en orden con el valor $\sim 135 \times b^3$ que en la literatura se encuentra para cobre de tamaño de grano ultrafino (UFC), tamaños medios en torno $\sim 500 \text{ nm}$. Este volumen de activación es un orden de magnitud menor que el encontrado en cobre microcristalino [63, 64], y su disminución se atribuye a la gran cantidad obstáculos que encuentran las dislocaciones en su movimiento. En las tablas 5.10 y 5.11, se muestra el valor de V^* para los distintos materiales. Que se mantiene prácticamente en torno a $180 b^3$ para los materiales consolidados As-HIP a excepción de Cu-0.8YM. No obstante, es claro el efecto del procesado ECAP en estos materiales Cu-0.8Y, donde el ECAP y la molienda experimentan una reducción del volumen de activación, debido a la aparición de defectos y reducción del tamaño de grano tras la molienda y el ECAP, que en consecuencia, reducen el volumen de dislocaciones en movimiento durante la deformación y por tanto, del volumen de activación.

Temperatura (°C)	Cu-1YMN								
	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_i (MPa)	σ_s (MPa)	$\epsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\epsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ϵ_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	730 \pm 60	140 \pm 1	358 \pm 1	1504 \pm 1	2900 \pm 130	564 \pm 1	136 \pm 2	317 \pm 2	2260 \pm 10
100	810 \pm 40	138 \pm 1	306 \pm 1	984 \pm 1	1700 \pm 200	760 \pm 1	133 \pm 2	280 \pm 1	1760 \pm 10
200	810 \pm 30	134 \pm 1	252 \pm 1	962 \pm 1	1500 \pm 120	669 \pm 1	128 \pm 2	236 \pm 3	1790 \pm 12
300	780 \pm 20	107 \pm 1	159 \pm 1	408 \pm 1	850 \pm 80	1039 \pm 2	106 \pm 2	153 \pm 1	850 \pm 30
400	780 \pm 40	102 \pm 1	132 \pm 1	336 \pm 1	640 \pm 40	1096 \pm 2	103 \pm 2	127 \pm 1	730 \pm 70
500	740 \pm 20	83 \pm 1	94 \pm 1	181 \pm 1	340 \pm 20	564 \pm 1	83 \pm 2	93 \pm 1	440 \pm 40

Tabla 5.2 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-1YMN en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Temperatura (°C)	Cu-1YMA								
	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_i (MPa)	σ_s (MPa)	$\epsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\epsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ϵ_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	900 \pm 70	191 \pm 1	369 \pm 1	895 \pm 1	1500 \pm 200	976 \pm 1	188 \pm 2	307 \pm 1	950 \pm 10
100	900 \pm 70	186 \pm 1	350 \pm 1	977 \pm 1	1530 \pm 110	877 \pm 6	184 \pm 2	319 \pm 1	1570 \pm 10
300	880 \pm 30	140 \pm 1	225 \pm 1	42 \pm 1	1200 \pm 100	808 \pm 1	137 \pm 2	215 \pm 5	1500 \pm 200
500	880 \pm 30	81 \pm 1	94 \pm 1	33.4 \pm 0.1	130 \pm 40	826 \pm 2	88 \pm 2	94 \pm 1	130 \pm 10

Tabla 5.3 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-1YMA en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Temperatura (°C)	Cu-1YMAE4								
	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_1 (MPa)	σ_s (MPa)	$\epsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\epsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ϵ_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	1250 ± 20	349 ± 1	396 ± 1	101 ± 1	250 ± 120	9302 ± 40	353 ± 2	397 ± 2	360 ± 50
100	1220 ± 30	307 ± 1	351 ± 1	129 ± 1	300 ± 100	6660 ± 20	295 ± 2	351 ± 1	430 ± 30
300	1230 ± 30	205 ± 1	249 ± 1	29 ± 1	100 ± 100	23100 ± 30	228 ± 2	248 ± 1	120 ± 10
500	994 ± 60	80 ± 1	100 ± 1	89 ± 1	280 ± 100	3312 ± 10	85 ± 2	101 ± 1	370 ± 50

Tabla 5.4 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-1YMAE4 en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Temperatura (°C)	Cu-0.8Y								
	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_1 (MPa)	σ_s (MPa)	$\epsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\epsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ϵ_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	660 ± 20	108 ± 1	388 ± 1	1270 ± 1	2200 ± 300	724 ± 1	99 ± 2	354 ± 2	2540 ± 20
100	660 ± 10	98 ± 1	335 ± 1	1065 ± 1	2000 ± 300	770 ± 1	90 ± 2	344 ± 3	2310 ± 70
300	690 ± 50	88 ± 1	226 ± 1	1782 ± 1	1600 ± 200	770 ± 1	84 ± 2	218 ± 4	2000 ± 200
400	670 ± 10	76 ± 1	166 ± 1	1872 ± 1	1600 ± 150	529 ± 1	70 ± 2	160 ± 5	2200 ± 300
500	670 ± 20	57 ± 1	119 ± 1	1324 ± 1	1810 ± 90	262 ± 1	52 ± 2	109 ± 3	2290 ± 300

Tabla 5.5 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-0.8Y en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS,

UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Cu-0.8YE4									
Temperatura (°C)	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_1 (MPa)	σ_s (MPa)	$\varepsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\varepsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ε_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	1180 ± 20	315 ± 1	387 ± 1	485 ± 3	700 ± 200	11890 ± 10	306 ± 2	377 ± 1	860 ± 30
300	1185 ± 8	183 ± 1	222 ± 1	37 ± 1	100 ± 200	15930 ± 50	199 ± 2	222 ± 1	160 ± 10
500	840 ± 20	67 ± 1	93 ± 1	871 ± 2	1000 ± 30	1312 ± 1	64 ± 2	87 ± 4	1200 ± 440

Tabla 5.6 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-0.8YE4 en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Cu-0.8YE8									
Temperatura (°C)	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_1 (MPa)	σ_s (MPa)	$\varepsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\varepsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ε_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	1230 ± 10	342 ± 1	402 ± 1	524 ± 6	500 ± 200	11820 ± 20	328 ± 2	391 ± 2	800 ± 40
300	1230 ± 20	163 ± 1	208 ± 1	140 ± 1	200 ± 200	13850 ± 30	183 ± 2	207 ± 1	170 ± 20
500	890 ± 30	60 ± 1	71 ± 1	406 ± 4	550 ± 30	1514 ± 5	59 ± 2	72 ± 2	790 ± 300

Tabla 5.7 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-0.8YE8 en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Cu-0.8YM									
Temperatura (°C)	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_i (MPa)	σ_s (MPa)	$\varepsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\varepsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ε_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	1000 \pm 100	374 \pm 1	416 \pm 1	1162 \pm 1	1700 \pm 100	848 \pm 1	201 \pm 2	374 \pm 1	1830 \pm 30
300	1000 \pm 100	237 \pm 2	249 \pm 1	707 \pm 1	1030 \pm 90	940 \pm 2	196 \pm 2	237 \pm 2	1200 \pm 100
500	1000 \pm 100	87 \pm 2	87 \pm 1	237 \pm 2	440 \pm 60	1075 \pm 9	72 \pm 2	87 \pm 2	600 \pm 200

Tabla 5.8 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-0.8YM en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

Cu-0.8YME4									
Temperatura (°C)	Microdureza (MPa)	Modelo de Voce					Experimental		
		σ_i (MPa)	σ_s (MPa)	$\varepsilon_{c,Voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\varepsilon_{s,voce}$ ($\times 10^{-4}$)	$\theta_{0,Voce}/\mu_T$ ($\times 10^{-4}$)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ε_{UTS} ($\times 10^{-4}$)
20	1240 \pm 20	361 \pm 1	416 \pm 1	115 \pm 1	150 \pm 400	8540 \pm 60	362 \pm 2	416 \pm 1	150 \pm 10
300	1410 \pm 20	215 \pm 1	261 \pm 1	31 \pm 1	100 \pm 200	2390 \pm 80	236 \pm 2	261 \pm 1	150 \pm 40
500	1110 \pm 80	81 \pm 1	104 \pm 1	148 \pm 1	400 \pm 130	2050 \pm 10	78 \pm 2	105 \pm 2	610 \pm 60

Tabla 5.9 Endurecimiento: Parámetros optimizados del modelo de Voce para Cu-0.8YME4 en función de la temperatura. Se muestran los valores calculados a partir de Voce de la velocidad de endurecimiento, θ , y normalizada con el módulo de cizalla $\mu(T)$, junto con los valores de YS, UTS y deformación plástica obtenidos de las curvas experimentales. El valor de la microdureza se obtuvo de medidas en las cabezas de las probetas tras su fractura.

	Materiales			
	Cu-1YN ($\times 10^{-3}$)	Cu-1YMA ($\times 10^{-3}$)	Cu-1YMAE4 ($\times 10^{-3}$)	Cu-0.8Y ($\times 10^{-3}$)
$\left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U\right) / \mu_0$	10.9 ± 0.6	11.9 ± 0.5	12.4 ± 0.5	11.6 ± 0.6
$\frac{M_T}{b^3} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)$	460 ± 30	480 ± 40	490 ± 40	451 ± 12
$V^* \times b^3$	180 ± 12	180 ± 15	172 ± 14	187 ± 5

Tabla 5.10 Valores estimados de $\left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U\right)$ y $\left(\frac{M_T}{V^*} kT\right)$ para el estado estacionario, obtenidos mediante ajuste de mínimos cuadrados a los datos de Figura 5.34. El valor de μ_0 corresponde al módulo de cizalla al cero absoluto y b al vector de Burgers (se han utilizados los valores correspondientes al cobre puro). Tan bien se indica el valor estimado del volumen de activación.

	Materiales			
	Cu-0.8YE4 ($\times 10^{-3}$)	Cu-0.8YE8 ($\times 10^{-3}$)	Cu-0.8YM ($\times 10^{-3}$)	Cu-0.8YME4 ($\times 10^{-3}$)
$\left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U\right) / \mu_0$	12.1 ± 0.2	12.8 ± 0.5	13.3 ± 0.9	13.1 ± 0.9
$\frac{M_T}{b^3} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)$	500 ± 16	570 ± 20	560 ± 20	530 ± 60
$V^* \times b^3$	169 ± 5	148 ± 5	151 ± 5	160 ± 20

Tabla 5.11 Valores estimados de $\left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U\right)$ y $\left(\frac{M_T}{V^*} kT\right)$ para el estado estacionario, obtenidos mediante ajuste de mínimos cuadrados a los datos de Figura 5.34. El valor de μ_0 corresponde al módulo de cizalla al cero absoluto y b al vector de Burgers (se han utilizados los valores correspondientes al cobre puro). Tan bien se indica el valor estimado del volumen de activación.

La extrapolación del comportamiento de los materiales a baja temperatura se puede obtener a estimar a partir de los valores de la Tabla 5.10 y 5.11. La tensión a la cual el flujo plástico puede tener lugar sin activación térmica está dada por $\left(\sigma_l + \frac{M_T}{V^*} \Delta U\right)$. Este valor representa la máxima resistencia a la deformación del material y para los distintos materiales es de: 11.6 ± 0.6 a 13.3 ± 0.9 . Como se observa, las variaciones producidas por el procesado por ECAP son poco significativas.

Por último, cabe señalar que tras ECAP la velocidad de deformación plástica experimenta un decrecimiento muy drástico con la tensión aplicada, especialmente a 300 °C, no siendo posible observar de forma clara la tendencia al comportamiento asintótico lineal característico del estado III. Solo cuando se realizan los ensayos a 500 °C las curvas de θ - σ se asemejan a las del material sin procesar.

5. Volumen de activación

5.1 Introducción

La deformación de los materiales está controlada por la dinámica de las dislocaciones y su interacción con los obstáculos. Al deformar un material bajo la acción de una fuerza, se producen dislocaciones, que se mueven y pueden quedar ancladas en los obstáculos que encuentran en su deslizamiento, produciendo un endurecimiento del material. Para superar un obstáculo, un segmento de longitud l de una dislocación deberá superar una barrera de energía, $lb\tau$, que se encuentra por encima de la energía almacenada en el material por la tensión interna media de largo alcance, $lb\tau_i$, producida por la densidad de dislocaciones presentes y relacionada con vector de Burgers b . Este proceso puede ser activado térmicamente si la temperatura es lo suficientemente elevada. En caso contrario será necesaria la acción de una tensión aplicada, τ_{ap} , para que la dislocación supere el obstáculo. El campo de tensiones producido por la densidad de dislocaciones del material es atómico, en el mismo sentido que lo es el módulo de cizalla, $\mu(T)$, dependiendo de la temperatura como:

$$\tau_i = \alpha \cdot \mu(T) \cdot b \cdot \sqrt{\rho} \quad (7)$$

siendo α una constante que depende de como son las dislocaciones ($\alpha \sim 0.3$ para un FCC) y ρ la densidad de dislocaciones. Análisis más complejos para las tensiones generadas por las dislocaciones son comunes, separando la contribución de las dislocaciones en el interior de los granos de las que forman marañas en las subfronteras de grano o celdas de poligonización [65, 66]. Aparte del incremento en complejidad y la arbitrariedad que esto puede suponer en considerar estas dos categorías de dislocaciones, la precisión de los valores experimentales no justifica el incremento de complejidad matemática [48]. (9)

El comportamiento de las dislocaciones o mecanismos de endurecimiento son difíciles de caracterizar; a pesar de ello, en este trabajo de investigación, se ha tratado de analizar siguiendo diferentes procedimientos para así tratar de obtener el máximo de información del material. La tensión aplicada τ_{ap} impulsa al segmento de dislocación de longitud l a superar el obstáculo, ayudado por la agitación térmica. La deformación será activada térmicamente solo en el caso de que la agitación térmica aporte del mismo orden de magnitud que la necesaria para superar el obstáculo, en caso la deformación estará controlada por procesos atómicos. En este caso, la velocidad de cizalla será:

$$\dot{\gamma} = b \rho_m l v e^{-\frac{b l \Delta \tau_{ef}}{kT}} \quad (8)$$

donde b es el vector de Burgers, ρ_m es la densidad media de dislocaciones móviles, l la distancia media de obstáculos en el plano de deslizamiento, v la frecuencia de salto del segmento de dislocación que interacciona con el obstáculo y Δa el área barrida por el segmento de dislocación mientras atraviesa la barrera de energía que supone el obstáculo.

Si se produce una variación de la velocidad de cizalla instantánea, la relación entre ellas, las densidades de dislocación y la tensión de cizalla de deformación será:

$$\ln\left(\frac{\dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_2}\right) = \ln\left(\frac{\rho_{m1}}{\rho_{m2}}\right) + \frac{b l \Delta a}{kT} (\tau_1 - \tau_2) \quad (9)$$

donde los subíndices corresponden a las distintas velocidades de cizalla que corresponden con un cambio en la densidad de dislocaciones y tensión de cizalla. En la aproximación en que dicho cambio es instantáneo, se puede asumir que las densidades de dislocaciones no tienen tiempo para variar, con lo cual $\ln\left(\frac{\rho_{m1}}{\rho_{m2}}\right) \cong 0$. Esta aproximación suele ser válida, aunque no es exacta. Se ha observado que las densidades de dislocaciones varían más rápidamente en materiales con tamaño de grano nanométrico que micrométrico [67].

Por tanto, se puede considerar que el volumen característico de activación del proceso es:

$$V_a = b l \Delta a \cong kT \frac{\ln(\dot{\gamma}_1 - \dot{\gamma}_2)}{(\tau_1 - \tau_2)} = kT \frac{\ln(\Delta \dot{\gamma})}{\Delta \tau} = M_T kT \frac{\ln(\Delta \dot{\epsilon})}{\Delta \sigma} \quad (110)$$

Para tener en cuenta que el material es policristalino, se ha usado el factor de Taylor, M_T , para pasar de tensiones y deformaciones de cizalla, a tensiones y deformaciones. En el caso de un material FCC sin textura $M_T = 3.06$.

El volumen de activación V_a aporta información sobre la facilidad con que se produce el movimiento de las dislocaciones en función de la energía de activación necesaria como:

$$V = - \left. \frac{\partial G}{\partial \sigma_{ef}} \right|_{T, \rho} \quad (112)$$

siendo G la energía libre, σ_{ef} la tensión efectiva y donde los subíndices indican que el proceso se realiza a una temperatura constante sin cambios en la estructura de las dislocaciones.

Estos resultados muestran que un ensayo de deformación a velocidad constante no permite determinar ni la densidad de dislocaciones que se encuentran activas o su velocidad de deslizamiento, ni la capacidad que tiene el material para producir o

mantener una densidad de dislocaciones. Sin embargo, ensayos mecánicos con zonas transitorias permiten obtener esta información. De forma básica existen dos métodos, el de relajación en el que el ensayo se realiza a una velocidad de deformación fija y es detenido para dejar al material relajarse a una tensión constante midiendo la deformación, se conoce en algunos casos como método de fluencia, o manteniendo una deformación constante recogiendo como varía la tensión aplicada con el tiempo. Si el periodo transitorio no es muy largo, se puede asumir que los mecanismos asociados a la dinámica de las dislocaciones no varían significativamente respecto a un ensayo a velocidad de deformación constante [68, 69]. En materiales como el cobre, que presentan una baja fluencia a temperatura ambiente, es preferible aplicar el método de relajación al de deformación constante [68, 70].

En una relajación a deformación constante, la tensión decrece logarítmicamente con el tiempo, t , pudiéndose expresar esta relación como:

$$\Delta\tau = -\frac{kT}{V_r} \ln\left(1 + \frac{t}{c_r}\right) = \frac{\Delta\sigma}{M_V} \quad (132)$$

donde V_r es el volumen aparente de activación, c_r una constante y M_V el factor de von Mises, que es $\sqrt{3}$ para un FCC. Del ajuste de dicha ecuación a los resultados experimentales podemos obtener el valor de los parámetros V_r y c_r .

La Figura 5.35 ilustra los ensayos de relajación realizados, en este caso para el Cu-1YMn. Se repitieron sucesivamente los ensayos de relajación en la región de deformación uniforme. Tras alcanzar el régimen de deformación plástica a una velocidad de deformación constante, se realiza la relajación a elongación uniforme, recogiendo la tensión en función del tiempo durante el periodo transitorio, para posteriormente aplicar un salto en la tensión para recuperar la velocidad de deformación inicial ($1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ en la Figura 5.35). Este ensayo mixto de relajación y salto permitió obtener mediante un único ensayo el volumen de activación (V), la sensibilidad ante variaciones de velocidad (m), el volumen de activación aparente (V_r) y la constante temporal asociada a este (C_r).

Inicialmente, se planteó analizar la evolución temporal de la densidad relativa de dislocaciones, $\frac{\rho_m}{\rho_{m_0}}$, a partir de V , V_r y C_r . Para ello es necesario considerar también la velocidad de endurecimiento (θ), que depende del estado de deformación como se ha mostrado en la sección anterior. En este caso la densidad relativa de dislocaciones sería una función de dos variables:

$$\frac{\rho_m}{\rho_{m_0}} = \frac{\rho_m}{\rho_{m_0}}[t, \theta(\epsilon)] \quad (143)$$

Esto haría poco significativo el resultado para poder comparar el comportamiento de los distintos materiales, al depender no solo del tipo de material sino de las tensiones a que ha estado sometido. Por tanto siguió un procedimiento similar al descrito por Kocks et al. [71], donde V_a aporta fundamentalmente información de la interacción de las dislocaciones con los puntos de anclaje, partículas, defectos o fronteras de grano, al ser los que requieren una mayor energía de activación, y V_r la respuesta de todo el material a cambios en la tensión o deformación, y está relacionado con la sensibilidad del material a la velocidad de deformación.

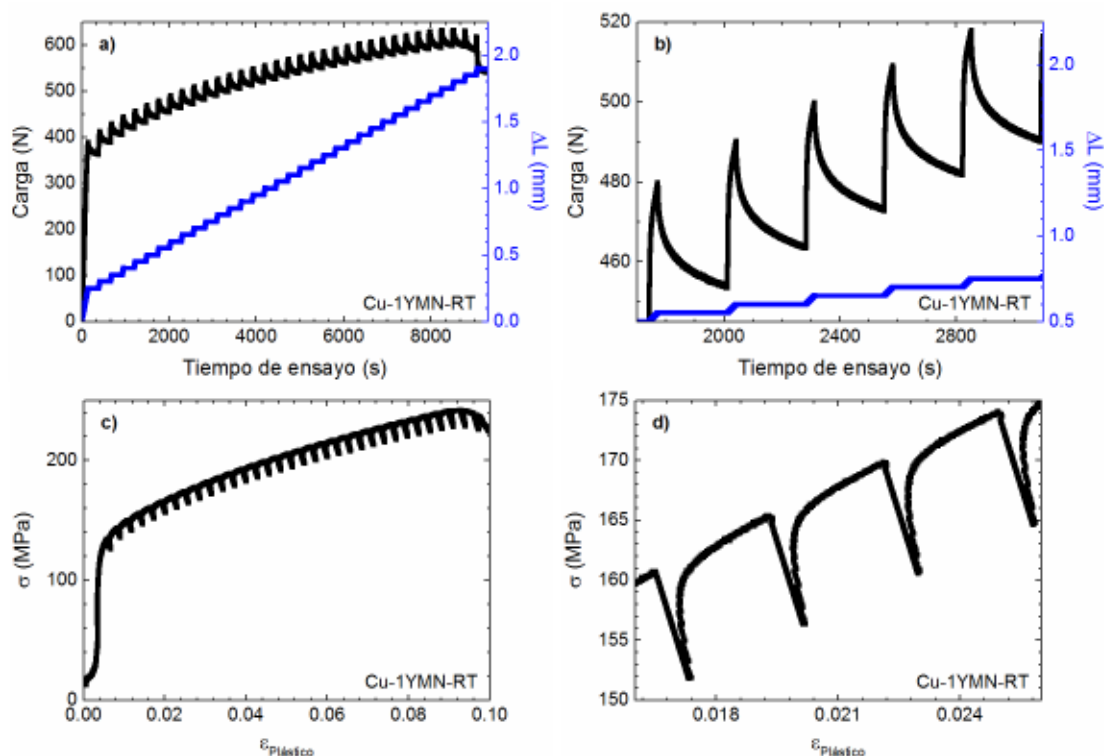


Figura 5.35 Ensayo Relajación-Tensión aplicado sobre una probeta de material Cu-1YMN a temperatura ambiente. La figura a muestra la relación de carga y deformación aplicada en el tiempo que se amplía en b. Y la figura c muestra la relación de tensión-deformación plástica verdadera que se amplía en d.

5.2 Comportamiento de coeficiente de sensibilidad a la velocidad de deformación y del volumen de activación.

En las Figuras 5.37 y 5.38 se compara la variación del coeficiente de sensibilidad a la velocidad de deformación, m , en función de la deformación plástica y de la tensión verdadera para los distintos materiales a temperatura ambiente, respectivamente. Se observa que el valor de m no se mantiene constante. En los materiales en el estado as-HIP, m decrece ligeramente al aumentar la tensión/deformación para posteriormente experimentar un pequeño incremento; salvo para el Cu-1YN que se mantiene constante. En el caso de los materiales procesados por ECAP, todos presentan un comportamiento

muy similar m aumenta con la deformación, aunque la dependencia es débil teniendo en cuenta la dispersión experimental de los resultados.

El cambio de la tendencia de m , de un valor decreciente a uno creciente, es de: ~ 170 MPa para Cu-1YN, ~ 220 MPa para Cu-1YMA, ~ 190 MPa para Cu-0.8Y y ~ 250 MPa para Cu-0.8YM. Estos valores se corresponden con los valores observados en la Figura 5.36 para el inicio del estado III del endurecimiento. Estos valores son muy inferiores a los encontrados en la literatura para inicio del estado III de endurecimiento del cobre puro, que se sitúan en valores en torno a ~ 400 MPa [49, 72]. Este resultado es de esperar, dado que la presencia de partículas en el material dificulta el movimiento de dislocaciones y produce un endurecimiento del material.

En el caso del Cu-1YN, el valor de m en el estado de endurecimiento III es prácticamente constante, con un valor de $m \cong 0.015$. Este valor es próximo al mostrado por el cobre policristalino con un tamaño de grano micrométrico [73, 74]. El incremento de m con la tensión es característico del estado III de endurecimiento, en el que se produce un apilamiento de dislocaciones en las fronteras de grano o defectos que actúan como punto de anclaje.

El volumen de activación, V , a temperatura ambiente se muestra en la Figura 5.39, para los distintos materiales, a temperatura ambiente. Los valores de V son mayores para los materiales antes del procesado por ECAP que tras el procesado. Esto se debe a que dicho volumen refleja la distancia media que pueden recorrer las dislocaciones sin interaccionar fuertemente con obstáculos, y por tanto la disminución del tamaño de grano producida tras el procesado por ECAP implica una disminución del V . Además, en el caso del Cu-0.8YE8, se observa que el valor tiende a saturar rápidamente, siendo ligeramente inferior al observado para Cu-0.8YE4, y ambos convergen a un mismo valor al aumentar la deformación. Esto es característico el procesado por ECAP, en el cual se produce una saturación de la deformación que se puede introducir al aumentar el número de pasadas, [37, 69] lo cual se refleja en la tendencia a un valor de V constante una vez superado un número extrusiones por ECAP [37].

Se observa que V decrece de aproximadamente de forma logarítmica con la tensión en los materiales en el estado as-HIP cuando su endurecimiento está controlado por el estado III, en el cual la velocidad de endurecimiento presenta un comportamiento lineal. Si se comparan las curvas de Cu-1YMA, Cu-0.8Y y Cu-0.8YM, tanto en estado as-HIP como tras ECAP, se observa que presentan unos valores muy similares, tendiendo a un valor de saturación para V para las máximas deformaciones, que varía entre $V \sim 130 - 200 \text{ b}^3$. Cabe señalar, que estos valores son similares a los obtenidos para el volumen de

activación calculados a partir de los análisis de la tensión de saturación en función de la temperatura realizados en la sección anterior (ver tablas 5.10-5.11), donde $V \sim 148 - 187 \text{ b}^3$ para los mismos materiales. El volumen de activación aparente, V_r , presenta un comportamiento equivalente al volumen de activación V obtenido de la ecuación 10. La diferencia entre ambos se debe a que el volumen de activación depende de la tensión de cizalla efectiva de recuperación que experimenta el material.

En la Figura 5.40 se muestra la variación de la constante C_r que se obtiene del ajuste de la ecuación 12 con la temperatura. Mostrando un valor prácticamente constante con la deformación plástica, como era de esperar.

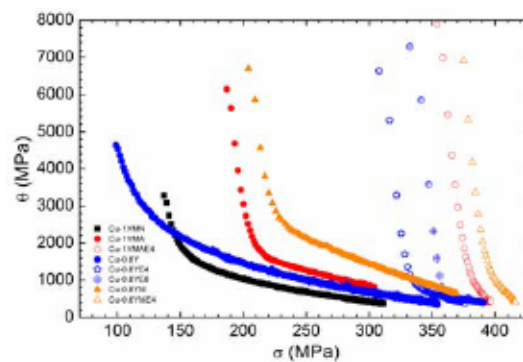


Figura 5.36 Variación de la velocidad de deformación en función de la tensión verdadera para todos los materiales, a temperatura ambiente.

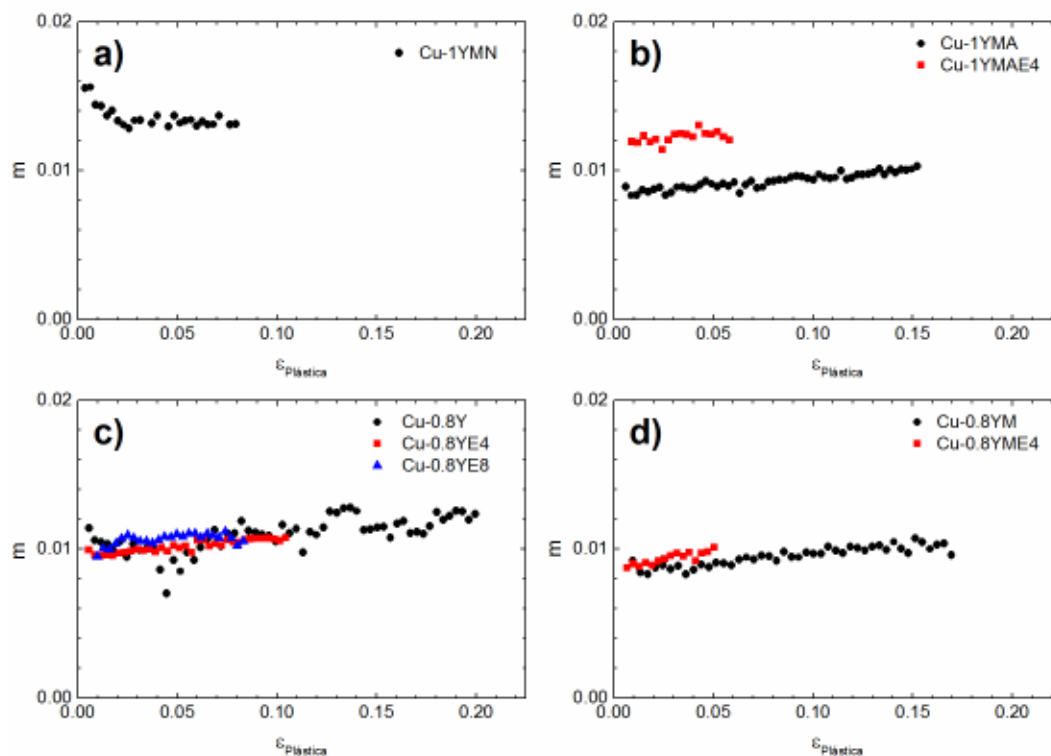


Figura 5.37 Valores del coeficiente de sensibilidad a la velocidad de deformación m en función de la deformación plástica para todos los materiales a temperatura ambiente.

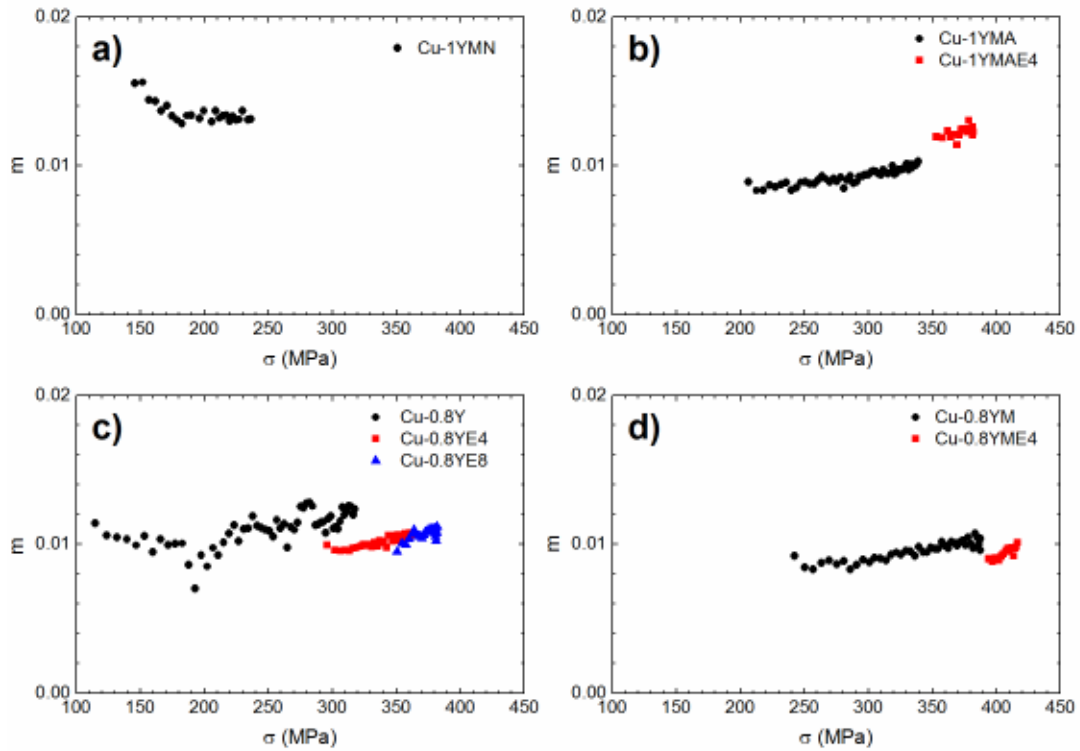


Figura 5.38 Valores del coeficiente de sensibilidad a la velocidad de deformación m en función de la deformación tensión verdadera para todos los materiales, a temperatura ambiente.

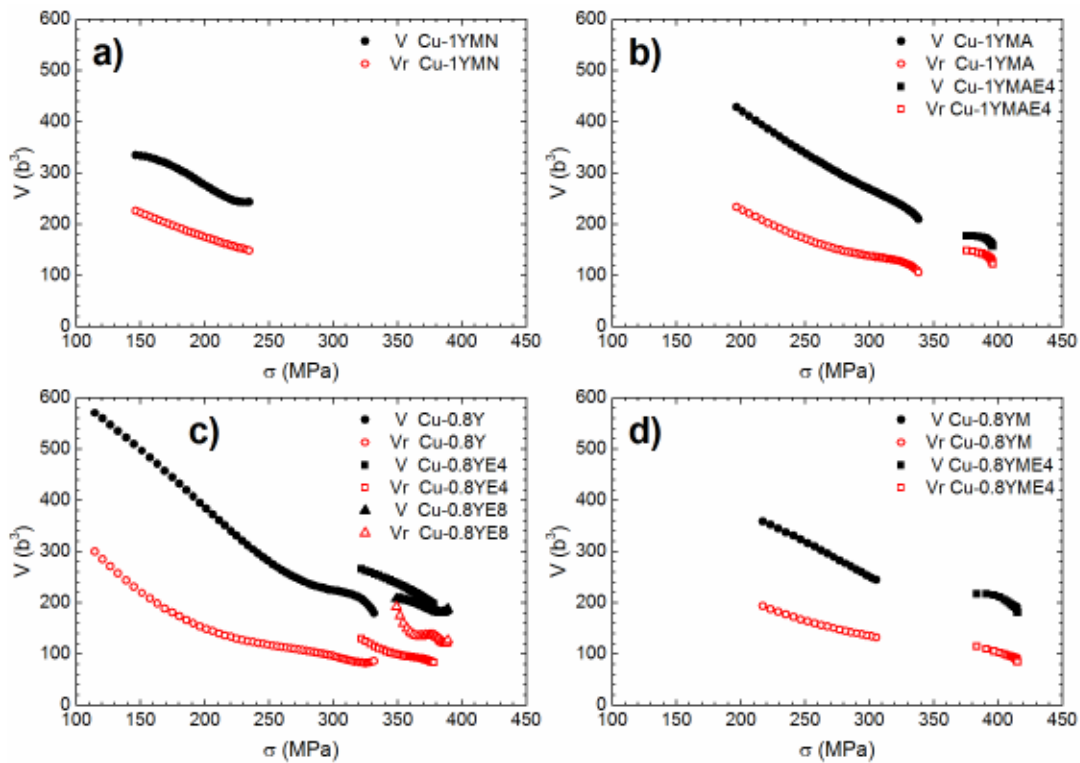


Figura 5.39 Variación del volumen de activación, V , obtenido a partir de la ecuación (10), y del volumen de activación aparente, V_r , obtenido a partir de la ecuación (12) en función de la tensión verdadera para todos los materiales, a temperatura ambiente.

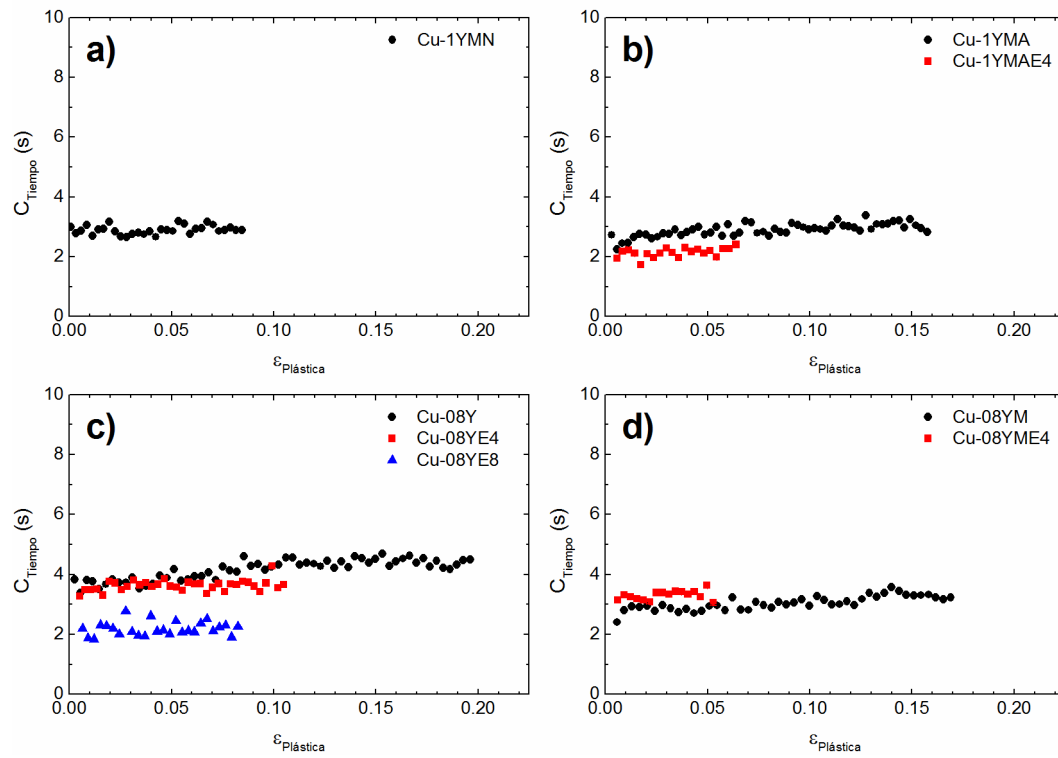


Figura 5.40 Valores de la constante temporal obtenida a partir del ajuste del volumen de activación a partir de la ecuación (12) para todos los materiales, a temperatura ambiente.

6. Conclusiones

Los ensayos de Microdureza han mostrado que los materiales son isótropos, lo que confirma las observaciones realizadas al analizar la microestructura de los diferentes materiales.

- Los materiales en los que el polvo ha sido molido bajo condiciones tales que, ha sido posible la incorporación de una cantidad de oxígeno, han mostrado un aumento de la microdureza. Esto se debe a que las partículas de itrio se han transformado en itria, lo que ha supuesto una dispersión de partículas duras en el material y, por tanto, un endurecimiento del mismo. Esto es lo que ha sucedido si se comparan Cu-1YMN y Cu-1YMA o Cu-0.8Y y Cu-0.8YM. Por otro lado, el proceso ECAP ha dado lugar a un aumento apreciable de la microdureza, lo que se debe a la disminución del tamaño de grano originado por el proceso ECAP.
- Las medidas de microdureza realizadas en la zona no deformada de la cabeza de las probetas utilizadas en los experimentos de tensión-deformación, han permitido obtener información sobre la recuperación del material durante los ensayos de tracción. Mostrando para los materiales sometidos a ECAP, una recuperación dinámica en torno a los 300 °C. Y que por otro lado, el mismo proceso ECAP implica una disminución de la temperatura a la que tiene lugar la recuperación estática por efectos de los fenómenos de recristalización.
- Los ensayos de tracción han mostrado que la distribución de partículas de itrio en el material implica un endurecimiento del mismo. Asimismo, en el caso de que parte del itrio se transforme en itria, el endurecimiento es aún mayor.
- Tanto la etapa de molido como el procesado ECAP implican un aumento de la dureza del material, que se traduce en un aumento de las tensiones YS y UTS, pero que conllevan una reducción de la ductilidad. Los análisis de la fractura que se han llevado a cabo han indicado una tendencia hacia un comportamiento más frágil del material cuanto mayor es el procesado (molido del polvo, proceso ECAP).
- En la Tabla 5.12 se muestran las tensiones y deformaciones a las que podrían ser sometidos los materiales estudiados según los criterios dados por la organización de ITER [75]. Estos valores se han obtenido teniendo en cuenta los valores de las tensiones YS y UTS y la deformación uniforme. El material con mejores cualidades sería Cu-0.8Y, pues presenta los mayores valores para la deformación uniforme en todo el rango de temperaturas incluso a 500 °C, puede someterse a la tensión más alta. El

siguiente material sería Cu-0.8YM, que aunque puede ser sometido a tensiones más elevadas que Cu-0.8Y, la elongación uniforme que puede alcanzar es más baja.

	Temperatura (°C)	Tensión Segura ITER (MPa)	Elongación uniforme (%)
Cu-1YMN	20	91	23
	300	51	9
	500	31	4
Cu-1YMA	20	102	9
	300	71	15
	500	31	1.3
Cu-1YMAE4	20	132	4
	300	83	1.2
	500	33	4
Cu-0.8Y	20	66	25
	300	56	20
	500	35	23
Cu-0.8YE4	20	126	9
	300	74	2
	500	29	12
Cu-0.8YE8	20	130	8
	300	69	2
	500	24	8
Cu-0.8YM	20	125	18
	300	79	12
	500	29	6
Cu-0.8YE4	20	121	1.5
	300	79	1.5
	500	26	6

Tabla 5.12 Parámetros de seguridad ITER [75] en tensión y elongación para los materiales producidos en este trabajo.

- En la Tabla 5.13 se presentan los mismos datos para otras aleaciones de cobre que han sido candidatos para ITER. De ellos, CuCrZr-IG es el material que presenta un mayor rango de deformación, además de poder ser sometido a unas tensiones, que aunque no son las más elevadas de los elementos de la tabla, si son considerables. Es por esto que CuCrZr-IG es el material de referencia para ITER [75].

- Cu-0.8Y es comparable con CuCrZr-IG en cuanto a elongación uniforme, pero presenta unos valores de tensión claramente inferiores. Al igual que CuCrZr-IG [75, 76, 62], Cu-0.8Y presenta un rango de elongación lo suficientemente importante como para poder mejorar los valores de tensión; como se ha visto, un endurecimiento va implicar, sin duda, una disminución de los valores de la deformación, que previsiblemente, dentro de los criterios ITER, pueden ser aceptables. No obstante, entre los posibles

tratamientos para endurecer Cu-0.8Y, deben descartarse los procesados ECAP a temperaturas en el intervalo de trabajo (inferiores a 450 °C) pues estos tratamientos favorecen la recuperación dinámica del material.

	Temperatura (°C)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Tensión Segura ITER (MPa)	Elongación uniforme (%)
CuCrZr-IG	20	305	412	102	14
	300	253	320	84	15
	500	209	226	70	10
CuAl25-IG	20	331	416	110	13
	300	536	288	179	7
	500	87	151	29	2
CuNiCrSr-IG	20	762	788	254	—
	300	628	651	209	—
	500	460	462	153	—
CuNiBe-IG	20	674	730	225	9
	300	506	550	169	4
	500	399	439	133	0.5

Tabla 5.13 Parámetros de seguridad en tensión y elongación de los materiales referencia ITER [75].

- El modelo de Voce es el que mejor describe en todos los materiales analizados, la evolución de las curvas de tensión-deformación desde el Yield Strength hasta que se alcanza la deformación uniforme (estricción). El análisis de la evolución de la velocidad de endurecimiento ha revelado que en todos los materiales no sometidos a ECAP existen dos regiones claramente diferenciadas, una denominada etapa de transición y otra denominada región III. El proceso ECAP elimina la región III en el rango de temperaturas 20-300 °C; sin embargo, a temperaturas superiores a 300 °C, debido a la recuperación del material, se vuelven a observar dos zonas en el proceso de endurecimiento. Debe señalarse que el material Cu-0.8Y presenta la característica de que la región III está subdividida en dos subregiones.

- Finalmente, los experimentos de relajación nos han permitido determinar los volúmenes de activación V y V_r de los materiales. Estas medias han confirmado los resultados obtenidos a partir de las curvas de la velocidad de endurecimiento. El valor del parámetro de la sensibilidad a la velocidad de deformación determinado para los diferentes materiales tiene siempre un valor muy próximo a 0.01, que es el valor habitualmente obtenido para el cobre con tamaño de grano micrométrico. No obstante, al obtener sendos volúmenes de activación para toda deformación uniforme del material, se abre la posibilidad de obtener superficies que contengan la evolución dependiente del estado de deformación y tiempo, en lugar de la temporal asociada a un estado de deformación, como actualmente se está haciendo [70, 77].

Referencias

- [1] S. Fabritsiev, S. Zinkle y B. Singh, "Evaluation of copper alloys for fusion reactor divertor and first wall components", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 233, pp. 127-137, 1996.
- [2] V. Barabash, A. Peacock, S. Fabritsiev, G. Kalinin, S. Zinkle, A. Rowcliffe, J. Rensman, A. Tavassoli, P. Marmy, P. Karditsas, F. Gillemot y M. Akiba, "Materials challenges for ITER – Current status and future activities", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 367, pp. 21-32, 2007.
- [3] M. Li y S. Zinkle, "Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys", *Comprehensive Nuclear materials*, vol. 4, pp. 667-690, 2012.
- [4] R. Andreani y M. Gasparotto, "Overview of fusion nuclear technology in Europe", *Fusion Engineering and Design*, Vols. %1 de %261-62, pp. 27-36, 2002.
- [5] G. Kalinina, V. Barabasha, S. Fabritsiev, H. Kawamurac, I. Mazuld, M. Ulricksone, C. Wuf y S. Zinkle, "ITER R&D: Vacuum Vessel and In-vessel Components: Materials Development and Test", *Fusion Engineering and Design*, vol. 55, pp. 231-246, 2001.
- [6] S. Z. M. Li, "Physical and Mechanical properties of Copper and Copper alloys", *Comprehensive nuclear materials*, vol. 4, pp. 667-690, 2012.
- [7] J. R. Groza y J. C. Gibeling, "Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 171, nº 1-2, pp. 115-125, 1993.
- [8] J. Groza, "Heat-resistant dispersion-strengthened copper alloys", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 1, nº 1, pp. 113-121, 1992.
- [9] J. P. Stobrawa, Z. M. Rdzawski y a. W. J. Gtuchowski, "Dispersion and Precipitation Strengthened Nanocrystalline and Ultra Fine Grained Copper", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, pp. 9102-9111, 2012.
- [10] C. Suryanarayana y N. Al-Aqeeli, "Mechanically alloyed nanocomposites", *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 383-502, 2013.
- [11] "Experimental Characterization of Dislocation Mechanisms", de *Pergamon Materials Series*, vol. 8, Pergamon Materials Series, 2003, pp. 13-53.
- [12] J. Martin, B. L. Piccolo, T. Kruml y J. Bonneville, "Characterization of thermally activated dislocation mechanisms using transient tests", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 322, nº 1-2, pp. 118-125, 2002.
- [13] L. Piccolo, P. Spätig, T. Kruml, J.-L. Martin y J. Bonneville, "Characterising thermally activated dislocation mechanisms", *Materials Science and Engineering: A*, Vols. %1 de %2309-310, pp. 251-255, 2001.

- [14] J.-Y. Park, Y.-I. Jung, B.-K. Choi, J.-S. Lee, Y. H. Jeon y B. G. Hong, "Investigation on the microstructure and mechanical properties of CuCrZr after manufacturing thermal cycle for plasma facing component", *Journal of Nuclear materials*, vol. 417, pp. 916-919, 2011.
- [15] V. Rajkovic, D. Bozic y M. T. Jovanovic, "Effects of copper and Al₂O₃ particles on characteristics of Cu-Al₂O₃ composites", *Materials & Design*, vol. 31, nº 4, pp. 1962-1970, 2010.
- [16] K. Weidenmann, R. Tavangar y L. Weber, "Mechanical behaviour of diamond reinforced metals", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 523, nº 1-2, pp. 226-234, 2009.
- [17] P. B. Joshi, B. Rehani, P. Naik, S. Patel y P. K. Khanna, "Studies on Copper-Yttria Nanocomposites: High-Energy Ball Milling Versus Chemical Reduction Method", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, pp. 2591-2597, 2012.
- [18] E. O. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results", *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 64, nº 9, pp. 747-753, 1951.
- [19] N. J. Petch, "The Cleavage Strength of Polycrystals", *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [20] R. Masumura y P. Hazzledine, "Yield stress of fine grained materials", *Acta Materialia*, vol. 46, nº 13, pp. 4527-4534, 1998.
- [21] A. Mishra, B. Kad, F. Gregori y M. Meyers, "Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis", *Acta Materialia*, vol. 55, nº 1, pp. 1359-6454, 2007.
- [22] A. Mishra, B. Kad, F. Gregori y M. Meyers, "Erratum to "Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis"", *Acta Materialia*, vol. 55, nº 7, pp. 2563-2564, 2007.
- [23] R. Z. Valiev y T. G. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement", *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 881-981, 2006.
- [24] M. A., R. V., G. F., K. B., A. RJ. y M. MA., "Effect of initial grain size; die angle and pass sequence on the formation of ultrafine grain structure in Cu by ECAP", *Materials Science Forum*, Vols. %1 de %2503-504, pp. 25-30, 2006.
- [25] C.F.Zhua., workspace.F.P.Dub., workspace.Q.Y.Jiaob., workspace.X.M.Wangb. y workspace.A.Y.Chenb, "Microstructure and strength of pure Cu with large grains processed by equal channel angular pressing", *Materials & Design*, vol. 52, pp. 23-29, 2013.
- [26] K. Abib, H. Azzeddine, K. Tirsatine, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, B. Alili y D. Bradai, "Thermal stability of Cu-Cr-Zr alloy processed by equal-channel angular pressing", *Materials*

Characterization, vol. 118, pp. 527-534, 2016.

- [27] P. Jayakumar, K. Balasubramanian y G. R. Tagore, "Recrystallisation and bonding behaviour of ultra fine grained copper and Cu–Cr–Zr alloy using ECAP", *Materials Science and Engineering*, vol. 538, pp. 7-13, 2012.
- [28] V. Barabash, A. Peacock, S. Fabritsiev, G. Kalinin, S. Zinkle, A. Rowcliffe, J.-W. Rensman, A. Tavassoli, P. Marmy, P. Karditsas, F. Gillemot y M. Akiba, "Materials challenges for ITER – Current status and future activities", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 367, pp. 21-32, 2007.
- [29] YashashriPatil, S.S.Khirwadkar, RajamannarSwamy, S.Tripathi, K.Bhope, D.Krishnan, P.Mokaria, N.Patel, I.Antwala, K.Galodiya, M.Mehta y T.Patel, "Performance of straight tungsten mono-block test mock-ups using new high heat flux test facility at IPR", *Fusion Engineering and Design*, vol. 95, pp. 84-90, 2015.
- [30] J. Davis y G. K. b, "Material properties and design requirements for copper alloys used in ITER", *Journal of Nuclear Materials* 258±263 (1998) 323±328, Vols. %1 de %2258-263, pp. 323-328, 1998.
- [31] S. J. Zinkle, "Evaluation of high strength, high conductivity CuNiBe alloys for fusión energy applications", *Journal of nuclear materials*, pp. 277-289, 2014.
- [32] H. Nathani y R. D. K. Misra, "Characteristics of intermediate temperature dynamic embrittlement of age hardenable copper-chromium alloys", *Materials Science and Technology*, vol. 20, pp. 546-549, 2013.
- [33] D. e. o. C. b. g. f. t. melt, "Dynamic embrittlement of Cu–Sn bicrystals grown from the melt", *Scripta Materialia*, vol. 45, nº 11, pp. 1307-1311, 2001.
- [34] V. Laporte y A. Mortensen, "Intermediate temperature embrittlement of copper alloys", *International Materials Reviews*, pp. 94-116, 2013.
- [35] Z. Sun, C. Laitem y A. Vincent, "Dynamic embrittlement at intermediate temperature in a Cu–Ni–Si alloy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 477, nº 1, pp. 145-152, 2008.
- [36] C. Liu y C. White, "Dynamic embrittlement of boron-doped Ni₃Al alloys at 600°C", *Acta Metallurgica*, vol. 35, nº 3, pp. 643-649, 1987.
- [37] F. D. Torre, E. Pereloma y C. Davies, "Strain hardening behaviour and deformation kinetics of Cu deformed by equal channel angular extrusion from 1 to 16 passes", *Acta Materialia*, vol. 54, p. 1135–1146, 2006.
- [38] D. Jia, Y. Wang, K. Ramesh, E. Ma, Y. Zhu y R. Valiev, "Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium", *Applied Physics Letters*, vol. 79, nº 5, pp. 611-613, 2001.

- [39] R. Valiev, "Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals", *Materials science and engineering A*, vol. 234–236, pp. 59-66, 1997.
- [40] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura y J. J. Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions", *Progress in Materials Science*, vol. 60, pp. 130-207, 2014.
- [41] W. Gao, A. Belyakov, H. Miura y T. Sakai, "Dynamic recrystallization of copper polycrystals with different purities", *Materials Science and Engineering A*, vol. 265, p. 233 – 239, 1999.
- [42] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning y R. Hellmig, "Thermal stability of ECAP processed pure copper", *Materials Science and Engineering A*, vol. 460–461, p. 204–213, 2007.
- [43] S.H.Goods y L.M.Brown, "Overview No. 1: The nucleation of cavities by plastic deformation", *Acta Metallurgica*, vol. 27, pp. 1-15, 1979.
- [44] A. Das, S. Das y S. Tarafder, "Correlation of Fractographic Features with Mechanical Properties in Systematically Varied Microstructures of Cu-Strengthened High-Strength Low-Alloy Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40A, pp. 3138-3146, 2009.
- [45] M. Y. Alawadhi, S. Sabbaghianrad, Y. Huang y T. G. Langdon, "Direct influence of recovery behaviour on mechanical properties in oxygen-free copper processed using different SPD techniques: HPT and ECAP", *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 2238-7854, 2017.
- [46] G. Dieter, *Mechanical metallurgy*, Singapore: McGraw-Hill, 1988.
- [47] Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto y T. Langdon, "Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys: grain refinement; thermal stability and tensile properties", *Metallurgical Materials Transactions A*, vol. 31, pp. 691-701, 200.
- [48] U. Kocks y H. Mecking, "Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case", *Progress in Materials Science*, vol. 48, pp. 171-273, 2003.
- [49] M. Zehetbauer, "Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals—II. Model fits and physical result", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 41, nº 2, pp. 589-599, 1993.
- [50] A. Seeger, "Handbook of Materials Modeling", *Philosophical Magazine Letters*, vol. 81, p. 129, 2001.
- [51] U. F. Kocks y H. Meking, "Physivs and Phenomenology of strain hardening: The FCC case", *Progress in Materials Science*, vol. 48, pp. 171-273, 2003.
- [52] F. D. Torre, R. Lapovok, J. Sandlin y P. Thomson, "Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1–16 passes", *Acta Materialia*, vol. 16, pp. 819-4832, 2004.

- [53] N. Q. Chinh, G. Horváth, Z. Horita y T. G. Langdon, "A new constitutive relationship for the homogeneous deformation of metals over a wide range of strain", *Acta Materialia*, vol. 12, pp. 3555-3563, 2004.
- [54] U. F. Kocks, "Realistic constitutive relations for metal plasticity", *Materials Science and Engineering*, vol. A317, pp. 181-187, 2001.
- [55] M. A. Meyers, "Chapter 13. Plastic Deformation at High Strain Rates", de *Dynamic Behaviour of Materials*.
- [56] N. Chinh, G. Horváth, Z. Horita y T. Langdon, "A new constitutive relationship for the homogeneous deformation of metals over a wide range of strain", *Acta Materialia*, vol. 52, nº 12, pp. 3555-3563, 2004.
- [57] H. Frost y M. F. Ashby, "Deformation and Creep of Metals and Ceramics", de *Deformation-Mechanism maps*, Pergamon Press, 1982, p. 21.
- [58] G. Sainath, B. Choudhary, J. Christopher, E. I. Samuel y M. Mathew, "Applicability of Voce equation for tensile flow and work hardening behaviour of P92 ferritic Steel", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vols. 1 de 21-9, pp. 132-133, 2015.
- [59] U. Kocks, "Laws for work-hardening and low-temperature creep", *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 98, pp. 76-85, 1976.
- [60] H. Mecking y U. Kocks, "Kinetics of flow and strain-hardening", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 29, pp. 1865-1875, 1981.
- [61] S. Wang y G. Z. Guo Lu, "A Frank scheme of determining the Burgers vectors of dislocations in a FCC crystal", *Computational Materials Science*, vol. 68, pp. 396-401, 2013.
- [62] G. Purcek, H. Yanar, M. Demirtas, Y. Alemdag, D. V. Shangina y S. V. Dobatkin, "Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging", *Materials Science & Engineering*, vol. A 649, p. 114-122, 2016.
- [63] F. PS y K. UF, "A constitutive description of the deformation of copper based on the use of the mechanical threshold stress as an internal state variable", *Acta Metallurgica*, vol. 36, p. 81-93, 1988.
- [64] C. RP y H. WR, "Tensile deformation of high-purity copper as a function of temperature; strain rate; and grain size", *Acta Metallurgica*, vol. 1, p. 64-663., 1953.
- [65] H. Mughrabi, "Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals", *Acta Metallurgica*, vol. 31, nº 9, pp. 1367-1379, 1983.
- [66] P. FB. y A. AS., "The evolution of plastic resistance in large strain plastic-flow of single-phase subgrain forming metals", *Acta Metallurgica*, vol. 32, nº 7, pp. 1021-1028, 1984.

- [67] F. D. Torre, P. Spätig, R. Schäublin y M. Victoria, "Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel", *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 2337-2349, 2005.
- [68] D. V.I., "Stress-Relaxation In Crystals", *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 93, nº 1, pp. 11-43, 1979.
- [69] C. Huang, W.P.Hu y Q.Y.Wang, "Strain-rate sensitivity, activation volume and mobile dislocations exhaustion rate in nanocrystalline Cu–11.1at%Al alloy with low stacking fault energy", *Materials Science & Engineering*, vol. A611, pp. 274-279, 2014.
- [70] C.X.Huang, W.P.Hu y Q.Y.Wang, "Strain-rate sensitivity, activation volume and mobile dislocations exhaustion rate in nanocrystalline Cu–11.1 at%Al alloy with low stacking fault energy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 611, pp. 274-279, 2014.
- [71] u. F. Kocks, A. S. Argon y M. F. Ashby, "Thermal Activation: The Stress Dependence of Thermal Activation.", *Progress in Materials Science*, vol. 19, pp. 129-146, 1975.
- [72] S. HP y L. P, "Strain rate sensitivity of flow stress at large strains", *Acta Materialia*, vol. 46, nº 18, pp. 6375-6380, 1998.
- [73] J.Chen y L.-. L. a. K. Lu, "Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu", *Scripta materialia*, vol. 54, pp. 1913-1918, 2006.
- [74] M.Dao, L.Lu, Y. Shen y S. Suresh, "Strength strain rate sensitivity and ductility of copper with nanoscale twins", *Acta materialia*, vol. 54, pp. 5421-5432, 2006.
- [75] G. Kalinin y R. Matera, "Comparative analysis of copper alloys for the heat sink of plasma facing components in ITER", *Journal of Nuclear Materials*, p. 345–350, 1998.
- [76] A. Ivanov, A. Nikolaev, G. Kalinin y M. Rodin, "Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307–311, p. 673–676, 2002.
- [77] L. Lu, T. Zhu, Y. Shen, M. D. b, K. Lu y S. Suresh, "Stress relaxation and the structure size-dependence of plastic deformation in nanotwinned copper", *Acta Materialia*, vol. 57, p. 5165–5173, 2009.
- [78] X.-S. Yang, Y.-J. Wang, G.-Y. Wang, H.-R. Zhai, L. Dai y T.-Y. Zhang, "Time, stress, and temperature-dependent deformation in nanostructured copper: Stress relaxation tests and simulations", *Acta Materialia*, vol. 108, pp. 252-263, 2016.
- [79] Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin y C. Duhamel, "Analysis of ductility of nanostructured copper prepared by powder metallurgy", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 75, nº 12, p. Engineering Fracture Mechanics, 2008.
- [80] T. Kruml, O. Coddet y J. Martin, "About the determination of the thermal and athermal stress

- components from stress-relaxation experiments”, *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 333-340, 2008.
- [81] R. Stoller y S. Zinkle, “On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials”, *Journal of Nuclear Materials*, Vols. 1 de 2283-287, pp. 349-352, 2000.
- [82] U. F. Kocks, A. S. Argon y M. F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slips*, vol. 19, Progress In Materials Science, 1975.
- [83] C. Huang, W. Hu y Q. Wang, “Strain-rate sensitivity, activation volume and mobile dislocations exhaustion rate in nanocrystalline Cu–11.1 at% Al alloy with low stacking fault energy”, *Materials Science and Engineering*, vol. A611, pp. 274-279, 2014.
- [84] J. Gubicza, L. Balogh, R. Hellmig, Y. Estrin y T. Ungár, “Dislocation structure and crystallite size in severely deformed copper by X-ray peak profile analysis”, *Materials Science and Engineering*, Vols. 1 de 2A 400-401, pp. 334-338, 2005.
- [85] M. Doyama, Y. Kogure y T. Nozaki, “Materials Science and Engineering”, *Methods in Physics Research*, vol. B 255, pp. 85-91, 2007.
- [86] A. Cottrell, “Commentary. A brief view of work hardening”, *Dislocations in Solids*, vol. 11, pp. vii-xvii, 2002.
- [87] S. Lezhnev, I. Volokitina y T. Koinov, “Research of influence of equal channel angular pressing on the microstructure of copper”, *Journal of Chemistry technology and metallurgy*, vol. 49, nº 6, pp. 621-630, 2014.
- [88] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning y R. Hellmig, “Thermal stability of ECAP processed pure copper”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 204–213, p. 460–461, 2007.
- [89] M. Y. Alawadhi, S. Sabbaghianrad, Y. Huang y T. G. Langdon, “Direct influence of recovery behaviour on mechanical properties in oxygen-free copper processed using different SPD techniques: HPT and ECAP”, *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 2238-7854, 2017.
- [90] U. Kocks y H. Mecking, “Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case”, *Progress in Materials Science*, vol. 48, p. 171–273, 2003.

Capítulo 6

Propiedades térmicas

Capítulo 6. Propiedades térmicas.....	187
1. Introducción.....	188
2. Difusividad Térmica	190
3. Calor específico.....	192
4. Conductividad térmica	195
5. Coeficiente de dilatación térmica	198
6. Conclusiones	200
Referencias	202

1. Introducción

Debido a la excelente conductividad térmica y eléctrica, la resistencia a corrosión y unas propiedades mecánicas aceptables, el cobre y sus aleaciones son los materiales comúnmente utilizados en los componentes de transmisión de calor. Además, su aceptable comportamiento bajo irradiación hace que sean los materiales propuestos para aplicaciones en los futuros reactores de Fusión termonuclear [1]. Sin embargo, su moderada resistencia y el rápido deterioro de las propiedades mecánicas a temperaturas no muy elevadas limitan la aplicación de los actuales materiales con base cobre [2, 3] a temperaturas inferiores a ≈ 350 °C.

Los componentes de la primera pared del reactor, y en especial el divertor, estarán sometidos a las condiciones más extremas. En el caso de ITER, que se encuentra actualmente en construcción, soportarán un flujo medio de calor de $3\text{-}5 \text{ MW/m}^2$, con cargas de breve duración de $10\text{-}20 \text{ MW/m}^2$. Las fuertes variaciones del flujo de calor en los componentes de la primera pared de los diseños actualmente más avanzados de los reactores de Fusión Termonuclear, crean fuertes tensiones mecánicas entre las uniones de los componentes de blindaje de la primera pared, y los componentes base cobre de los sistemas evacuación del calor debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica. Todo ello conduce a fenómenos de fatiga, fluencia y fallo mecánico [4, 5, 6, 7, 8]. Además, en última instancia el rendimiento máximo de cualquier central térmica de producción de energía eléctrica, independientemente de la fuente de energía usada, estará determinado por la diferencia de temperatura entre el foco frío y caliente de la planta, lo que hace imperativo aumentar la temperatura de trabajo de los componentes de transmisión del calor para garantizar la máxima eficiencia de los futuros reactores de fusión como DEMO y aprovechar así todo su potencial [9, 10, 11]. Esto hace necesario el desarrollo de nuevos materiales con base cobre tengan buenas propiedades mecánicas y una temperatura superior de trabajo, sino que además, deben mantener una buena conductividad térmica y evitar la fatiga debido a las variaciones de la temperatura.

Aunque la adición de elementos al cobre suele producir un deterioro de su conductividad térmica, numerosos estudios han mostrado que los elementos con poca solubilidad en cobre son los que originan una menor disminución de la conductividad, dado que precipitan fácilmente en forma de partículas [12, 13, 14]. Este es el caso del CuCrZr, que actualmente es el material de referencia en ITER y DEMO para componentes de evacuación del calor [12, 14]. Estos resultados hacen esperar que la adición de itrio no produzca una disminución significativa de la conductividad térmica [15]. De forma

similar, es posible reforzar el cobre mediante dispersión de partículas o fibras para mejorar sus propiedades mecánicas sin que se produzca una disminución importante en la conductividad térmica. Además, esta última técnica permite variar el coeficiente de dilatación térmica del material en función del contenido de la fase de refuerzo [16, 17, 18, 19]. Es importante destacar que, para no originar una drástica reducción de la conductividad térmica, las partículas de refuerzo no deben tener un tamaño muy pequeño, inferior a ≈ 6 nm, dado que interaccionarían fuertemente con los fonones dispersándolos y produciendo una gran disminución de la conductividad térmica de hasta dos órdenes de magnitud respecto del material sin reforzar [20, 21, 22, 23, 24].

El primer objetivo de este capítulo es estudiar la conductividad térmica de los materiales producidos. Como se ha detallado en el Capítulo II, se obtendrá la conductividad térmica en función de la temperatura a partir de la medida experimental de la difusividad térmica, la densidad y el calor específico, que se relacionan mediante la expresión:

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (1)$$

Donde α es la difusividad térmica, c_p es el calor específico y ρ es la densidad del material. Los ensayos para medir la difusividad térmica y el calor específico fueron realizados en un equipo LFA 457, por medio de un método no estacionario mediante el uso de un láser pulsado (Laser Flash). Las medidas se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas de 100 a 500 °C sobre muestras de dimensiones 3x9x9 mm³. Los valores experimentales fueron analizados mediante dos modelos distintos: Adiabático y Cowan. Para determinar la validez de las medidas, se obtuvo la conductividad térmica del cobre puro con muestras de igual geometría a la utilizada para analizar los materiales producidos, obteniéndose un buen acuerdo con los resultados encontrados en la literatura [25].

En segundo lugar, se analizaron los coeficientes de dilatación térmica para los mismos materiales a partir de ensayos realizados mediante un dilatómetro modelo Dil 402. Las medidas se realizaron desde temperatura ambiente hasta los 500 °C sobre muestras de dimensiones 2x2x10 mm³.

Para facilitar el análisis de los resultados y estudiar los efectos de las diferentes rutas de producción en las propiedades térmicas, se muestran los resultados agrupados según el procesado:

- Materiales tras consolidación por HIP: Materiales consolidados a partir de polvo procesado por pulvimetalurgia, Cu-1%wtY, o atomizado, Cu-0.8%wtY, tras compactación y sinterizado por HIP.

- Materiales procesados por ECAP: Materiales procesados por ECAP tras consolidación HIP a partir de polvo atomizado Cu-0.8Y.

No obstante, se ha tomado como referencia e incluido valores obtenidos mediante los mismos ensayos, para un material de Cobre con un 1%wt. de Itrio obtenido por colada en un horno de inducción en vacío, al que se denominará "Cu-1Y Colada".

2. Difusividad térmica

La difusividad térmica representa la velocidad a la que se difunde el calor dentro del material hasta que alcanza el equilibrio térmico. Un valor elevado de la difusividad térmica indica una alta velocidad para alcanzar el equilibrio térmico. A continuación, se muestran los resultados experimentales obtenidos.

2.1 Materiales tras consolidación por HIP

La Figura 6.1 muestra los valores de difusividad térmica en función de la temperatura de los materiales producidos tras compactación y sinterizado por HIP. Como referencia se han incluido los valores correspondientes al material consolidado a partir de Cu-1Y obtenido por colada y al cobre puro [26].

No se encontraron diferencias significativas entre los valores obtenidos aplicando los modelos Adiabático y Cowan. En general, se observa una disminución moderada del valor de la difusividad térmica en los materiales obtenidos por ruta pulvimetalúrgica y con poca dependencia con la temperatura, salvo para Cu-1YMN. A medida que aumenta la temperatura hasta el valor máximo de 500 °C, los valores de la difusividad térmica de los diferentes materiales tienden a aproximarse a los del cobre puro, con la excepción del Cu-1Y obtenido mediante colada.

Se observa una clara diferencia en el comportamiento con la temperatura y la magnitud de los valores de la difusividad térmica del Cu-1YMN, Cu-1YMA, Cu-0.8Y y Cu-0.8YM con el Cu-1Y obtenido por colada, a pesar de que la composición nominal inicial es la misma para los dos primeros. Esto se debe a la diferente microestructura que presenta el material colado frente a los obtenidos por ruta pulvimetalúrgica. En el Cu-1Y Colada, el itrio tiende a acumularse en las fronteras de grano, formando compuestos intermetálicos con una estructura eutéctica, sin que se haya observado su precipitación en forma de pequeñas partículas [27]. Por el contrario, en los materiales obtenidos por ruta pulvimetalúrgica el itrio encuentra disperso en forma de pequeñas partículas, no

produciendo una disminución drástica en la difusividad térmica. Este resultado es consistente con lo encontrado en la literatura, donde la adición de elementos de baja solubilidad al cobre que precipiten, tiene poco impacto en las propiedades térmicas del cobre [12, 28, 20, 29].

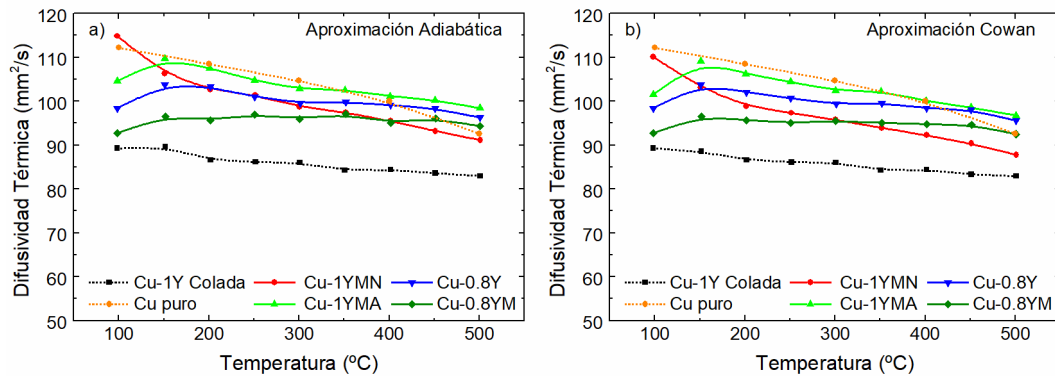


Figura 6.1 Evolución de la difusividad térmica de los materiales Cu-1YMN, Cu-1YMA, Cu-0.8Y y Cu-0.8YM. Los valores para el cobre puro y el Cu-1Y Colada se muestran por referencia. (a) Valores obtenidos mediante análisis de los resultados experimentales con el modelo adiabático. (b) Valores obtenidos según el modelo de Cowan.

2.2 Materiales procesados por ECAP

La Figura 6.2 muestra la difusividad térmica de los dos materiales obtenidos a partir de Cu-0.8Y atomizado tras ser procesados por ECAP. Al igual que lo observado para los obtenidos tras compactación por HIP, no se aprecian diferencias significativas entre los valores obtenidos usando el modelo adiabático o Cowan. Asimismo, se observa que la difusividad térmica no disminuye drásticamente por el procesado con ECAP, obteniéndose valores comparables con los del cobre puro, especialmente para el Cu-0.8YE4 y Cu-0.8YE8. Dichos valores tienden a converger a un mismo valor a medida que la temperatura se aproxima a los 500 °C.

De estos resultados puede apreciarse dos hechos relevantes, en primer lugar, los materiales en los que el polvo ha sido sometido a un molido previo en el molino planetario, presentan unos valores de la difusividad térmica ligeramente más bajos. En segundo lugar, el proceso por ECAP no parece afectar a la difusividad térmica, pues los valores de los materiales sometidos a ECAP son similares a los de los materiales sin ECAP. Además, no se observa una variación significativa entre el número de pasadas por ECAP de cuatro a ocho, a pesar de la gran reducción del tamaño tras el procesado.

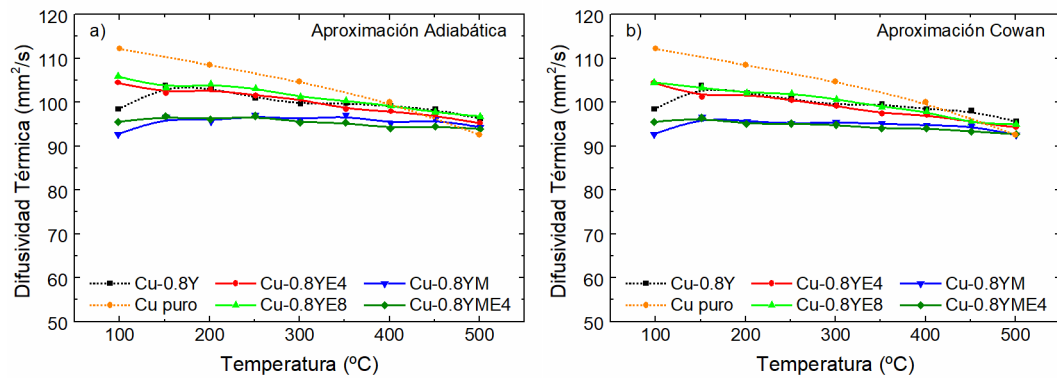


Figura 6.2 Evolución de la difusividad Térmica de los materiales producidos mediante la ruta Cu-0.8Y. (a) Aplicando la corrección del modelo Adiabático. (b) Aplicando la corrección del modelo de Cowan.

3. Calor específico

El calor específico describe la capacidad de un material para almacenar energía térmica. En un metal, la energía térmica puede almacenarse en los grados de libertad asociados a los iones de la red, como movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones de equilibrio (fonones) y en los electrones libres. A temperaturas por debajo de la temperatura de Debye, la contribución al calor específico asociado a los electrones libres es tan importante como la asociada a las vibraciones atómicas. Sin embargo, a temperaturas muy por encima de la temperatura de Debye, domina la contribución de las vibraciones de los átomos. En el caso del cobre, la temperatura de Debye se encuentra a 70 °C [26].

A continuación, se presentan los resultados de las medidas del calor específico de los materiales producidos.

3.1 Materiales tras consolidación por HIP

La Figura 6.3 recoge los valores del calor específico de los materiales Cu-1YMN, Cu-1YMA, Cu-0.8Y, Cu-0.8YM y Cu-1Y Colada en función de la temperatura. En todos los materiales se observa una ligera tendencia a aumentar el calor específico con la temperatura. Dado que, en todos los casos, salvo en Cu-1Y Colada, los materiales están formados por una matriz de cobre con dispersión de partículas. Es de esperar que la temperatura de Debye se corresponda aproximadamente con la del cobre, y por tanto que, en el rango experimental de temperaturas, de 100 a 500 °C, el valor del calor específico esté dominado por la contribución de las vibraciones atómicas. Como referencia, el calor específico del cobre a temperatura ambiente es de 0.386 J/g·K [25,

30]; este valor está por encima de los valores obtenidos en todos los materiales producidos.

Se observa que el calor específico es mayor para los materiales que han sido producidos sin molienda mecánica previa a la consolidación [31]. Esta diferencia no puede ser atribuida a la presencia de poros o cavidades, ya que las medidas de densificación y el análisis de la microestructura mostraron que el material era completamente denso. Por último, tan poco se puede atribuir al tamaño de grano, dado que el calor específico aumenta solo para materiales con tamaño de grano nanométrico, en el rango de ≈ 10 nm [32, 33].

Cabe destacar que el aumento del calor específico no puede ser debido de forma significativa a la formación de vacantes térmicas, ya que en cobre la producción de dichas vacantes comienza a ser importante a temperaturas superiores a 500 °C [34].

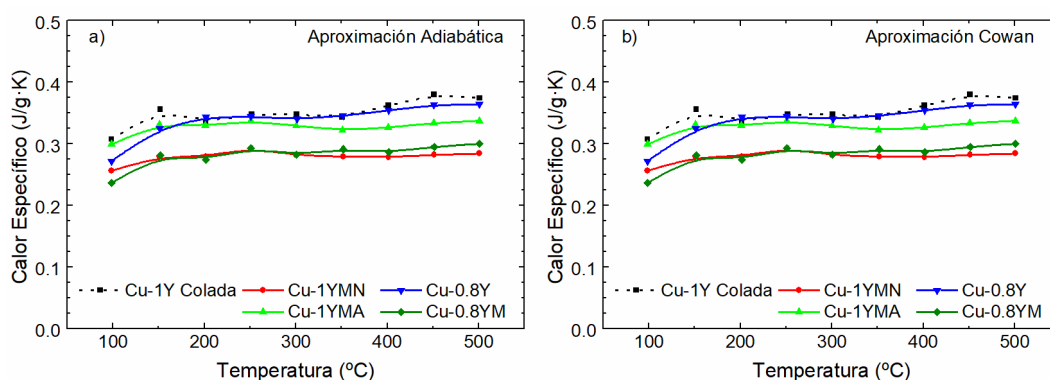


Figura 6.3 Calor Específico de los materiales Cu-1YMN, Cu-1YMA, Cu-0.8Y y colada (Cu-1Y Colada) en el rango de temperaturas 100-500°C. (a) Aplicando el modelo Adiabático. (b) Aplicando el modelo de Cowan.

3.2 Materiales procesados por ECAP

En la Figura 6.4 se muestra la evolución con la temperatura del calor específico de los materiales obtenidos a partir del Cu-0.8Y atomizado tras ser procesados por ECAP. Al igual que los materiales obtenidos tras HIP, el calor específico muestra muy poca dependencia con la temperatura, especialmente por encima de los 200 °C.

Se observa que el Cu-0.8Y presenta un calor específico superior al de las aleaciones Cu-0.8YE4 (sometida a 4 pasadas ECAP) y Cu-0.8YM (polvo molido antes de la consolidación). Por el contrario, las aleaciones Cu-0.8YE8 (sometida a 8 pasadas ECAP) y Cu-0.8YME4 (polvo previamente molido y 4 pasadas ECAP) son las que

presentan un calor específico más alto. Es complicado correlacionar estos resultados con la microestructura de los materiales. Lo más destacado tras ECAP es la obtención de una microestructura más homogénea con un tamaño de grano inferior, en el rango submicrométrico. Sin embargo, en la literatura solo se observa un aumento de la capacidad calorífica cuando el tamaño de grano es nanométrico, en la escala ≈ 10 nm [32, 35, 33] que son tamaños muy inferiores en un orden de magnitud a los obtenidos en estas aleaciones. Otros factores, que producen un aumento de la capacidad calorífica son la presencia de regiones amorfas, defectos o nuevas fases [36, 33]. Los materiales tras molienda mecánica o ECAP presentaban una mayor densidad de defectos, como dislocaciones o de volumen abierto como vacantes, como se mostrará en el capítulo VII al analizar los resultados de las medidas de espectroscopia de aniquilación de positrones. Sin embargo, no se observa un comportamiento sistemático en la capacidad de dichos materiales frente a Cu-0.8Y.

Además, a la máxima temperatura a la que se realizaron las medidas, los granos de tamaño nanométrico u otros defectos presentes son inestables y se produce recristalización, mientras que en las medidas de la capacidad calorífica no se observa ninguna variación significativa a dichas temperaturas. Todo ello indicaría que hay otros factores que influyen en los valores del calor específico obtenidos tras el procesado por ECAP, como una mayor homogeneidad de la microestructura. El proceso por ECAP, en particular mediante la ruta B_C , suele originar una homogeneización de la microestructura, con granos equiaxiales, una mejor distribución de tamaños de grano y una distribución más homogénea de las partículas de refuerzo. Todos estos factores se han observado en los materiales procesados por ECAP, lo que hace complicado establecer las causas del comportamiento diverso mostrado por la capacidad calorífica.

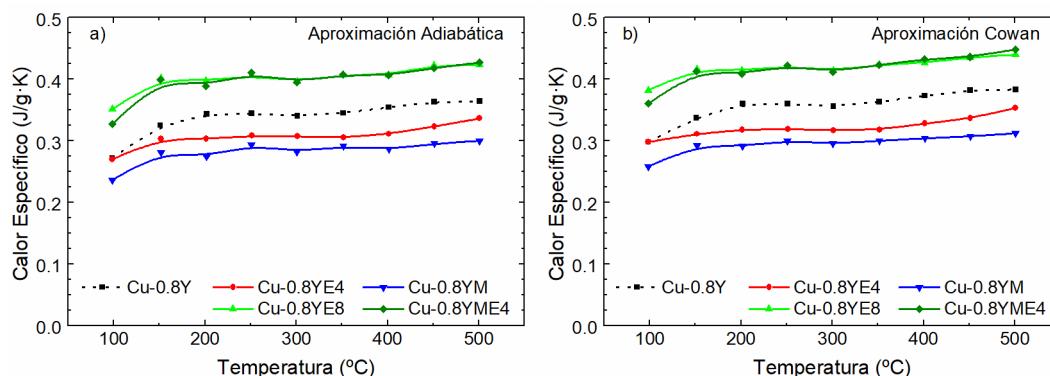


Figura 6.4 Calor Específico de los materiales producidos mediante la ruta Cu-0.8Y en el rango de temperaturas 100-500 °C. (a) Valores tras la corrección según el modelo adiabático. (b) Valores tras la corrección según el modelo de Cowan.

Material	Densidad (g/cm ³)	Densificación (%)
Cu-1YMN	8.80 ± 0.04	99.2 ± 0.5
Cu-1YMA	8.78 ± 0.04	99.0 ± 0.5
Cu-0.8Y	8.86 ± 0.05	99.7 ± 0.6
Cu-0.8YE4	8.83 ± 0.04	99.4 ± 0.5
Cu-0.8YE8	8.85 ± 0.05	99.6 ± 0.6
Cu-0.8YM	8.82 ± 0.05	99.3 ± 0.6
Cu-0.8YME4	8.82 ± 0.05	99.2 ± 0.6

Tabla 6.1 Densidad de los materiales obtenida por el método de Arquímedes. La densificación se obtiene comparando la densidad experimental y teórica, calculada a partir de la composición nominal.

4. Conductividad térmica

La conductividad térmica muestra la capacidad de un material para transferir energía cinética de unos átomos a los adyacentes o la capacidad para transmitir calor a lo largo del material por conducción. En un metal, el transporte del calor se debe tanto a las oscilaciones de la red cristalina como al movimiento de los electrones libres. Sin embargo, en los metales, a altas temperaturas la contribución debida la vibración de los átomos en la red cristalina es significativa, aunque en metales puros no suele contribuir más del 5-20% a su valor [37].

Para comprender la evolución de la conductividad térmica con la temperatura es importante tener en cuenta la temperatura de Debye (Θ_D), por debajo de la cual, la conductividad asociada a los fonones es inversamente proporcional a la temperatura. En cambio, para altas temperaturas, $T > \Theta_D$, la contribución asociada al movimiento de los electrones es prácticamente independiente de la temperatura [38], y su valor tiende a disminuir al aumentar la temperatura.

Por otra parte, la conductividad térmica se ha obtenido a partir de los valores experimentales de la difusividad térmica y de la capacidad calorífica mediante la expresión (1). Los valores de la densidad se determinaron mediante el principio de Arquímedes; estos valores están recogidos en la Figura 6.1.

4.1 ECAP Materiales tras consolidación por HIP:

La evolución de la conductividad térmica con la temperatura de las aleaciones consolidadas por HIP a partir de polvo se muestra en la Figura 6.5. Se puede observar que en el Cu-1YMA y Cu-1YMN, la conductividad térmica aumenta en el intervalo de temperaturas de 100 a 150 °C, y a partir de esta temperatura disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura, comportamiento esperable para un metal. Los materiales Cu-0.8Y y Cu-0.8YM presentan una evolución similar, salvo que a partir de 150 °C la conductividad térmica prácticamente es independiente de la temperatura. En todos los casos la conductividad térmica es inferior a la del Cu puro, 398 W/m·K a temperatura ambiente [25].

Dado que la conductividad térmica se calcula a partir de la expresión (1) y todos los materiales presentan densidades similares, su comportamiento con la temperatura sigue el ya descrito para la difusividad térmica y la capacidad calorífica. La conductividad térmica es muy sensible a la existencia de defectos, especialmente a bajas temperaturas donde domina la contribución de la interacción de los fonones con los electrones [37].

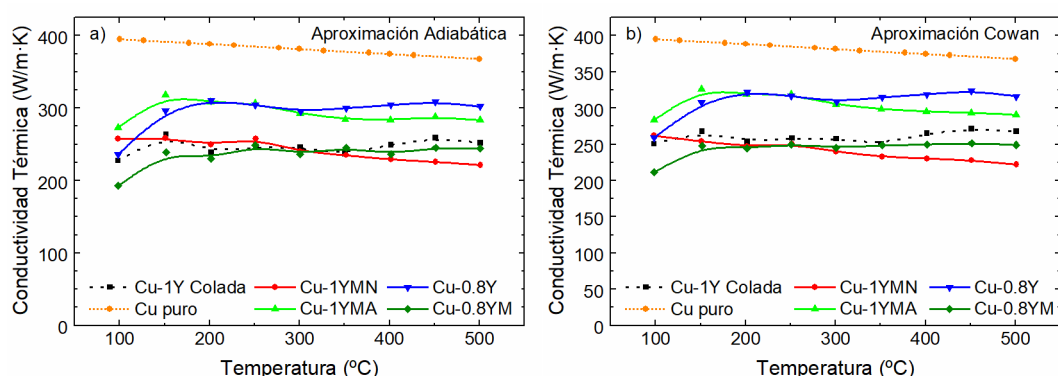


Figura 6.5 Conductividad Térmica de los materiales Cu-1YMN, Cu-1YMA, Cu-0.8Y y colada Cu-1Y Colada en el rango de temperaturas 100-500°C. (a) Valores tras aplicar la corrección del modelo adiabático. (b) Valores tras aplicar la corrección según el modelo de Cowan.

El Cu-0.8Y debería ser el material con menor concentración de defectos, al no haber sido sometido a molienda mecánica. Este resultado ha sido confirmado por el análisis de la microestructura y los resultados de espectroscopia de aniquilación de positrones que se presentarán en el Capítulo VII. Esto debería hacer que el Cu-0.8Y presentase la mayor conductividad térmica, como se observa para casi todo el rango de temperaturas. No obstante, el análisis de la microestructura mostró que las fronteras de grano están decoradas por partículas, lo cual no se observa en los materiales obtenidos tras molienda, lo que debería producir una disminución en la conductividad térmica. Además, los defectos estructurales presentes en estos materiales, y en especial en el Cu-0.8Y, no son estables a temperaturas superiores a ≈ 200 °C, como muestran los resultados de espectroscopia de positrones, mientras que no se observa una variación significativa en

la conductividad térmica incluso a 500 °C. Al existir diferentes factores que podrían afectar al valor de la conductividad térmica que pueden contribuir de forma diferente, no ha sido posible establecer una relación clara entre los valores observados y la microestructura de los materiales.

4.2 Materiales procesados por ECAP

En la Figura 6.6 se muestran los valores de la conductividad térmica de las aleaciones Cu-0.8Y en el rango de temperaturas de 100 a 500 °C. En primer lugar, se observa una evolución con la temperatura muy similar para todas las aleaciones con poca dependencia con la temperatura, salvo en el intervalo de temperaturas de 100 a 150 °C en el que aumenta ligeramente a excepción de Cu-1YMN. Este comportamiento indica que la contribución a la conductividad térmica de las vibraciones de la red cristalina es pequeña, dado que por encima de la temperatura de Debye presenta pocas variaciones. En todos los casos la conductividad térmica es inferior a la del Cu puro, 398 W/m·K a temperatura ambiente [25], siendo el Cu-0.8YE8 el material que presenta los valores más altos.

Al igual que en el caso de la difusividad térmica, el calor específico y la conductividad térmica para los materiales obtenidos tras compactación por HIP, el comportamiento que muestran los materiales procesados por ECAP es complejo. Por ejemplo, el Cu-0.8YE4 presenta valores inferiores que el Cu-0.8Y, mientras que el Cu-0.8YE8 presenta valores superiores. Sin embargo, ambos materiales presentan una distribución del tamaño de grano y una microestructura muy similar, con concentraciones similares de defectos estructurales (según el análisis de espectroscopia de aniquilación positrones). En el caso de Cu-0.8YME4, se obtiene una conductividad térmica similar a la obtenida Cu-0.8YE8, y muy superior a la del material sin procesar por ECAP, Cu-0.8YM.

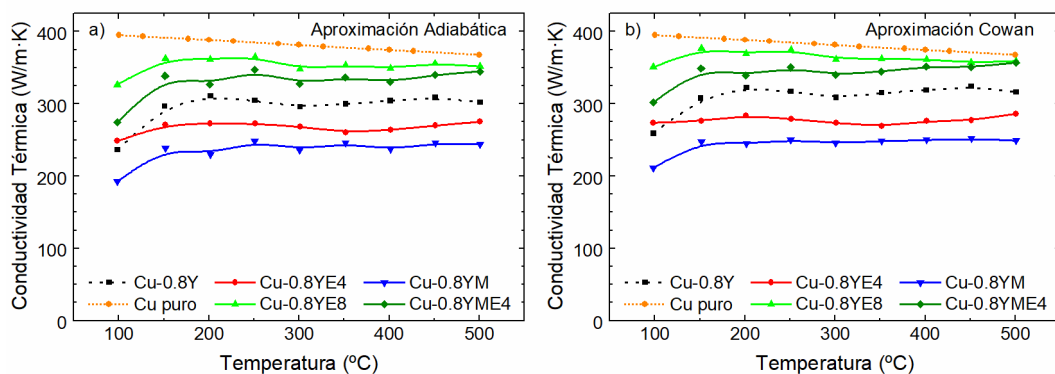


Figura 6.6 Registro de la Conductividad Térmica de los materiales producidos mediante la ruta Cu-0.8Y en el rango de temperaturas 100-500°C, aplicando la corrección de los mismos mediante modelo Adiabático y Cowan.

5. Coeficiente de dilatación térmica

El coeficiente de dilatación térmica de los diferentes materiales se ha determinado experimentalmente en función de la temperatura, de 20 a 500 °C, utilizando un dilatómetro. Este coeficiente determina como varían las dimensiones lineales de un material con la temperatura.

En la Figura 6.7 se muestra el cambio relativo de la longitud de los materiales producidos, $\epsilon = \Delta L/L_0$, en función de la temperatura, siendo L_0 la longitud inicial y ΔL la variación de longitud respecto la inicial. Como muestra la Figura 6.7(a), todos los materiales obtenidos tras compactación por HIP muestran una dependencia lineal de ϵ con la temperatura, salvo Cu-1YMA y Cu-1Y obtenido por colada. En estos dos últimos casos hay una ligera variación de la pendiente a temperaturas superiores a 300 °C.

En la Figura 6.7(b) se muestra el comportamiento de ϵ en función de la temperatura tras procesar los materiales por ECAP, mostrando también un comportamiento lineal con la temperatura, aunque se observa un ligero cambio de pendiente a partir de 350 °C.

Aunque dichas desviaciones a 300 °C y 350 °C no son muy significativas, se podrían deber a la recuperación de defectos estructurales por encima de dichas temperaturas, tal y como indican las medidas de aniquilación de positrones en las que se observan procesos de recuperación para los materiales tras HIP y ECAP a esas temperaturas, respectivamente.

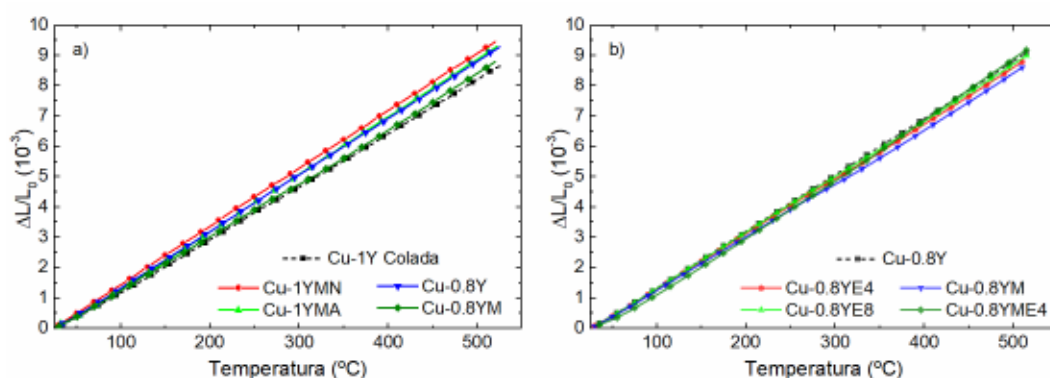


Figura 6.7 Dilatación térmica de las diferentes aleaciones. (a) Materiales consolidados en los que el polvo ha sido previamente molido y Cu-1Y colada. (b) Para las aleaciones producidas a partir de polvo de composición Cu-0.8%Y.

A partir del comportamiento lineal de ϵ con la temperatura se ha determinado el coeficiente de dilatación térmica, que se recogen en la Figura 6.8. El error se calculó como la dispersión cuadrática media de los resultados respecto a un comportamiento lineal. Todos los materiales presentan valores que son muy próximos entre sí, existiendo una diferencia del 11 % entre el valor más alto y el más bajo. Todos ellos muy por

encima del valor de este coeficiente para el wolframio ($4.5 \cdot 10^{-6}/K$) [39], aunque ligeramente superior al cobre puro [25].

Finalmente, a partir de la Figura 6.8 no se puede establecer una relación clara entre la ruta de producción y procesado, y el coeficiente de dilatación lineal.

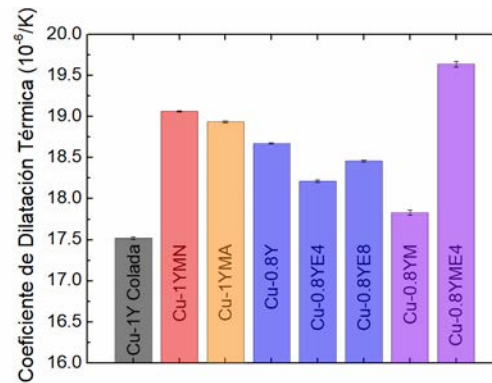


Figura 6.8 Coeficientes de dilatación térmica de los diferentes materiales obtenidos a partir de los datos mostrados en la Figura 6.7.

6. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a partir de las medidas de las propiedades térmicas de los materiales producidos son:

- Los resultados obtenidos a partir de los datos experimentales de la difusividad térmica y del calor específico aplicando el análisis propuesto por el modelo adiabático y el de Cowan son iguales dentro de los errores experimentales. Por tanto, se aconseja aplicar el modelo adiabático al ser más sencillo.
- La difusividad térmica experimenta poca variación entre un mismo material procesado por ECAP y sin procesado. Especialmente para el caso de los materiales obtenidos a partir de polvo atomizado Cu-0.8Y, que presentaban la microestructura más homogénea de partida. En los materiales molidos se observa una mayor variación de la difusividad, que se puede atribuir a que antes del ECAP la microestructura era más heterogénea. Además, los materiales que presentan una mayor difusividad térmica en el rango de temperaturas de 100 a 500 °C son los basados en el polvo atomizado Cu-0.8Y.
- El calor específico mostró una escasa dependencia con la temperatura en todos los materiales en el rango entre 200 °C y 500 °C. Los materiales con mayor calor específico fueron el Cu-0.8YE8 y Cu-0.8YME4, que mostraron además, una microestructura muy homogénea con granos de tamaño medio submicrométricos y, el caso del Cu-0.8YME4, menor tamaño de grano. De forma similar, el material con mejor conductividad térmica es el Cu-0.8YE8, seguido por el Cu-0.8YME4.
- La no dependencia con la temperatura de la conductividad térmica de los diversos materiales en el intervalo de temperaturas de 100 a 500 °C indica que en todos ellos la contribución a la conductividad térmica debida a las vibraciones de la red es pequeña.
- Como se observa en la Figura 6.9, la conductividad térmica de los materiales con los mejores resultados son los del cobre puro y los de CuCrZr-IG (Tabla 6.1), algunos materiales basados en polvo de composición Cu-0.8Y tienen una conductividad térmica superior al material de referencia de ITER (CuCrZr-IG) a temperatura ambiente y similar para temperaturas de 300 °C como se observa a partir de la Tabla 6.2, aunque son inferiores al del cobre puro

- En la Figura 6.10 se compara el coeficiente de dilatación térmica de todos los materiales con el del cobre puro y el CuCrZr de referencia en ITER. Se observa que el coeficiente de dilatación térmica de los materiales producidos por las distintas rutas pulvimetalúrgicas es mayor que el del cobre puro y comparable con el de CuCrZr-IG. La dependencia con la temperatura del coeficiente de dilatación térmica de los materiales producidos es poco sensible a la variación con la temperatura, mientras que en el caso del CuCrZr-IG se observa una variación del 8 %, como se recoge en la Tabla 6.2.

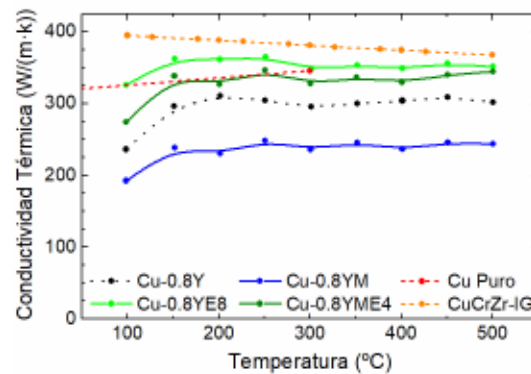


Figura 6.9 Comparación de los valores más representativos de Conductividad térmica obtenidos según el procesado. En la gráfica se incluyen los encontrados en la literatura para Cobre Puro [25, 30] y para CuCrZr-IG [12] .

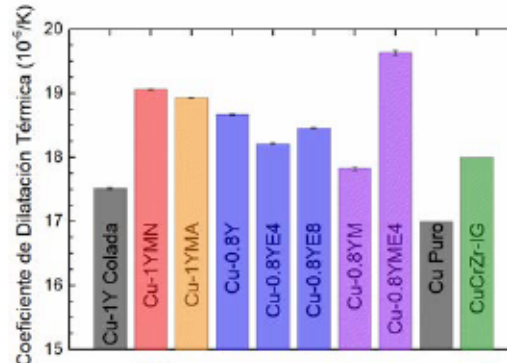


Figura 6.10 Coeficientes de dilatación térmica de los diferentes materiales comparados con los del Cobre Puro [25] a RT y CuCrZr-IG a 300 °C [12].

Material	Calor específico (J/g · K)	Coeficiente de Expansión Térmica (10 ⁻⁶ · K ⁻¹)	Conductividad Térmica (W/m · K)	Ref.
Cobre Puro	0.386	17.0	398	[25]
CuCrZr-IG (20°C)	-	16.7	318	[12]
CuCrZr-IG (300°C)	-	18.0	346	[12]

Tabla 6.2 Valores de referencia de las propiedades térmicas de Cu puro y CuCrZr-IG.

Referencias

- [1] S. Preston, I. Bretherton y C. Forty, "The thermophysical and mechanical properties of the copper heat sink material intended for use in ITER", *Fusion Engineering And Design*, Vols. %1 de %266-68, pp. 441-446, 2003.
- [2] R. Andreani y M. Gasparotto, "Overview of fusion nuclear technology in Europe", *Fusion Engineering and Design* , Vols. %1 de %261-62, pp. 27-36, 2002.
- [3] V. Barabash, A. Peacock, S. Fabritsiev y e. ál., "Fusion Reactor Materials", *Journal Of Nuclear Materials A*, vol. 367, pp. 21-32, 2007.
- [4] M. A. R. Carbon Fibre Composites, "Capítulos 1-2", ITER EDA Doc. Series, 2001.
- [5] "Selection of copper alloys (Capítulos 1-4)", de *Materials Assessment Report*, ITER EDA Doc. Series, 2001.
- [6] J.-H. You, "A review on two previous divertor target concepts for DEMO: mutual impact between structural design requirements and materials performance", *Nuclear fusion*, vol. 55, nº 11, 2015.
- [7] M. Merola, M. Akiba, V. Barabash y e. al., "Overview on fabrication and joining of plasma facing and high heat flux materials for ITER", *Journal of nuclear materials*, vol. 307, pp. 1524-1532, 2002.
- [8] Wang y Xingli, "Thermal strain measurement of EAST W/Cu divertor structure using electric resistance strain gauges", *Fusion engineering and design*, Vols. %1 de %21-5, p. 113, 2016.
- [9] A. Rowcliffe, L. Garrison, Y. Yamamoto, L. Tan y Y. Katoh, "Materials challenges for the fusion nuclear science facility", *Fusion Engineering and Design*, 2017.
- [10] K. Tobita, G. Federici y K. Okano, "Research and development status on fusion DEMO reactor design under the Broader ApproachOriginal Research Article", *Fusion Engineering and Design*, vol. 89, nº 9-10, pp. 1870-1874, 2014.
- [11] D. Maisonnier, D. Campbell, I. Cook y e. al., "Power plant conceptual studies in Europe", *Nuclear Fusion*, vol. 47, nº 11, pp. 1524-1532, 2007.
- [12] Jeong-HaYou, "Copper matrix composites as heat sink materials for water-cooled divertor target", *Nuclear Materials and Energy*, vol. 5, pp. 7-18, 2015.
- [13] K. Kim, W. Jung y C. Choi, "Influence of alloying elements on thermal conductivity and high temperature strength of copper based alloys", *Materials Science And Technology*, vol. 17, nº 4, pp. 455-458, 2013.
- [14] Y. T. N., R. T. D. M. y L. D. G., "Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium", *Materials Science and Technology*, vol. 1, nº 4, pp. 270-275, 1985.
- [15] D.J.Chakrabati y D. E. Laughlin, "The Cu-Y system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, nº 3, Camegie-Melion University, pp. 315-319, 1981.

- [16] R. Prieto, J. Molina, J. Narciso y E. Louis, "Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications", *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 11-14, 2008.
- [17] T. Schubert, L. Ciupinski, W. Zielinski, A. Michalski, T. Weisgarber y B. Kieback, "Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications", *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 263-266, 2008.
- [18] L. Weber y R. Tavangar, "On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X = Cr; B) diamond composites", *Cu-X (X = Cr; B) diamond composites*, vol. 57, pp. 988-991, 2007.
- [19] S. Ren, X. Shen, C. Guo, N. Liu, J. Zang, X. He y X. Qu, "Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond-Cu composites prepared by powder metallurgy", *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 1550-1555, 2011.
- [20] J. Ordonez-Miranda, R. Yang y J. J. Alvarado-Gil, "On the thermal conductivity of particulate nanocomposites", *Applied Physics Letters*, vol. 98, 2011.
- [21] M. H. Zhang y A. J., "The best nanoparticle size distribution for minimum thermal conductivity", *Scientific Reports*, pp. 1-5, 2015.
- [22] W. Kim y e. al, "Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors", *Physical Review Letter*, vol. 96, 2006.
- [23] G. Pernot y al, "Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers", *Nature Materials*, vol. 9, p. 491-495, 2010.
- [24] Jeng, Ming-Shan, Yang, Ronggui, Song, David y e. ál., "Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation", *Conferencia: ASME Energy Nanotechnology International Conference*, p. Boston, 2006.
- [25] W. Callister y D. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, University of Colorado (Boulder): Learn Cheme.
- [26] J. Jensen, W. Tuttle, R. Stewart, H. Brechna y A. Prodell, "Brookhaven National Laboratory", [En línea]. Available: <https://www.bnl.gov/magnets/staff/gupta/cryogenic-data-handbook/Section7.pdf>.
- [27] G. Carro, A. Muñoz, M. Monge, B. Savoini, R. Pareja, C. Ballesteros y P. Adeva, "Fabrication and characterization of Y2O3 dispersion strengthened copper alloys", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 455, nº 1-3, pp. 655-659, 2014.
- [28] K. Kim, W. Jung y C. Choi, "Influence of alloying elements on thermal conductivity and high temperature strength of copper based alloys", *Materials Science And Technology*, vol. 17, nº 4, pp. 454-458, 2013.
- [29] V. S. I. y K. B. J., "Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium", *Materials Science And Technology*, vol. 1, nº 4, pp. 280-275, 1978.

- [30] "General Properties - Pure Copper", [En línea]. Available: <http://www-ferp.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/cu.html>.
- [31] S. H. Lee y S. W. K. H. Kang, "Effect of Heat Treatment on the Specific Heat Capacity of Nickel-Based Alloys", *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, n° 1, p. 282–292, 2006.
- [32] J. Rupp y R. Birringer, "Enhanced specific-heat-capacity (cp) measurements (150—300 K) of nanometer-sized crystalline materials", *Physical Review B*, vol. 36, n° 15, pp. 7888-7980, 1987.
- [33] G. Y. Ya, G. S. L., Z. I. S. y al, "Analysis of the heat capacity of nanoclusters of FCC metals on the example of Al, Ni, Cu, Pd, and Au", *Physics Of Metals And Metallography*, vol. 116, n° 6, pp. 568-575, 2015.
- [34] M. Fluss, L. Smedskjaer, R. Siegel y D. L. y. M. Chason, "Positron-Annihilation Measurement Of The Vacancy Formation Enthalpy In Copper", *Journal Of Physics F-Metal Physics*, *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 10, n° 8, pp. 1763-1774, 1980.
- [35] K. Lu, J.T.Wang y W.D.Wei, "Thermal expansion and specific heat capacity of nanocrystalline Ni-P alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 25, n° 3, pp. 619-623, 1991.
- [36] S. H. Lee, S. W. Kim y K. H. Kang, "Effect of Heat Treatment on the Specific Heat Capacity of Nickel-Based Alloys", *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, n° 1, p. 282–292, 2006.
- [37] J. G. Hust y A. B. Lankford, "Thermal conductivity of aluminum, copper, iron, and tungsten for temperatures from 1 k to the melting point", *Department of Commerce Boulder*, 1984.
- [38] M. d. Podesta, *Understanding the properties of matter*, New York: Taylor & Francis, 2002.
- [39] "The engineering toolbox", [En línea]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html.

Capítulo 7

Estabilidad de defectos

Capítulo 7. Estabilidad de defectos.....	207
1. Introducción	208
2. Resultados para material consolidado.....	212
3. Resultados para material molido y consolidado.....	217
4. Resultados para material procesado por ECAP.	220
5. Conclusiones.....	223
Referencias.....	225

1. Introducción

Las diversas técnicas de espectroscopia de aniquilación de positrones han demostrado ser idóneas para el estudio de la dinámica de defectos, especialmente para defectos de volumen abierto tipo vacante o cavidades [1]. Estas técnicas han sido aplicadas en numerosos trabajos para estudiar los procesos de recombinación y dinámica de defectos en cobre fuertemente deformado o irradiado [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. En este trabajo se aplicarán las técnicas de espectroscopia de aniquilación de positrones de Vidas Medias (PALS) y de Ensanchamiento Doppler en Coincidencia (CDB). PALS permite identificar el tipo de defectos y es muy sensible a su concentración. Por otro lado, la espectroscopia Doppler, además de permitir estudiar el tipo y concentración de defectos de forma cualitativa, es especialmente interesante al ser sensible al entorno químico de aniquilación del positrón. Además, PALS y CDB son técnicas no destructivas que permiten analizar cantidades relativamente pequeñas de material.

La comprensión de la dinámica de los procesos de recuperación del daño, y en especial de la dinámica de los defectos puntuales, es de gran importancia para determinar el comportamiento de los materiales expuestos a irradiación.

En un reactor de fusión termonuclear se producirá una fuerte irradiación de los materiales de la vasija por neutrones de alta energía, generando gran cantidad de defectos puntuales. Estos defectos interactúan con su entorno, dando lugar a variaciones de la microestructura, y por tanto, de las propiedades de los materiales, pudiendo producir un aumento del volumen inicial de los componentes, mediante el efecto conocido como hinchamiento o "*swelling*". El resultado es una degradación de las propiedades de los componentes, que aumenta con la dosis de radiación y es fuertemente dependiente de las condiciones de trabajo. Además, debido al modo característico de funcionamiento de los reactores Tokamak, los componentes de la primera pared se encontrarán sometidos a fuertes variaciones de carga térmica, pudiendo dar lugar a la aparición de grandes esfuerzos mecánicos en componentes críticos como el divertor, pues, según el actual diseño, las losas de blindaje de wolframio se encuentran soldadas a los componentes de Cu responsables de la refrigeración. La gran diferencia en el coeficiente de dilatación térmica entre el W y el Cu crea fuertes tensiones que producen una deformación importante, que, en casos extremos originaría el fallo de la unión de ambos componentes [12, 13, 14].

Esto limita las condiciones de trabajo de los materiales y la vida útil de los componentes sometidos a irradiación. En el caso de materiales base Cu, la formación de defectos puntuales produce una importante degradación de las propiedades mecánicas, con una

gran pérdida de ductilidad, conductividad térmica y endurecimiento, impidiendo su aplicación en entornos expuestos a altas dosis de radiación (para CuCrZr o Glidcop ver [15]). En caso de existir grandes esfuerzos, la generación de dislocaciones y su movimiento no conservativo puede dar lugar a un incremento de la densidad de defectos puntuales [16, 17].

Al ser el Cu el elemento con la mejor combinación de propiedades para su aplicación en componentes de disipación del calor, es necesario el desarrollo de materiales base Cu, resistentes a la irradiación y que sean capaces de trabajar a elevada temperatura. Para ello es necesario comprender los mecanismos de interacción de los defectos puntuales y su evolución en función de las condiciones de trabajo.

Especialmente crítica es la temperatura de trabajo a la que serán sometidos los materiales, ya que por encima de una temperatura crítica los defectos puntuales migran e interaccionan fuertemente con su entorno, generando vacantes térmicas. El comportamiento de los defectos puntuales tipo vacante e intersticial es independiente de cómo se generan. Esto ha impulsado el estudio de su evolución en función de la temperatura en materiales con grandes densidades de vacantes producidas por deformación plástica, como paso previo para predecir su comportamiento en el caso de defectos puntuales generados por irradiación. Es conocido que la presencia de una gran densidad de trampas para los defectos puntuales, como una dispersión de partículas finas de segundas fases en la matriz del material o una gran densidad de fronteras de grano, produce una mejora de la resistencia a la irradiación al actuar como trampas para los defectos puntuales [18, 19, 20, 21].

En el presente capítulo estudiaremos los materiales producidos mediante la ruta Cu-0.8Y y Cu-0.8YM, los cuales, presentan distintas concentraciones de defectos [22]. Por tanto, los objetivos para este capítulo consisten en establecer la relación entre el procesado y el comportamiento de las vacantes en los materiales reforzados mediante partículas dispersas, comprender la dinámica de defectos tipo vacante y comprobar si las partículas de refuerzo actúan como trampas de los defectos puntuales.

Por este motivo se someterán a ensayo:

- Materiales consolidados por HIP a partir de polvo atomizado (Cu-0.8Y) y procesado por ECAP mediante ruta B_C a 350 °C durante 8 pasadas (Cu-0.8YE8).
- Materiales consolidados por HIP a partir de polvo molido (Cu-0.8YM) y procesado por ECAP mediante ruta B_C a 350 °C durante 4 pasadas (Cu-0.8YME4).

	Vida Exp. (ps)	Referencia	Vida Teo. (ps)	Referencia
Material libre de defectos	106 – 122	[23,24,25]	108 – 113	[3,25]
Dislocación	–	–	122	[25]
Monovacante	158 – 166	[23,25]	166	[3,25]
Dislocación + monovacante	166 – 176	[26]	179	[25,28]
Divacante	–	–	180 – 190	[3,25,26]
Voids	340 – 500	[2]	–	–

Tabla 7.1 Valores de vida de aniquilación del positrón para el cobre recopilado de la literatura. Tanto valores experimentales (Exp.) como calculados mediante diversos modelos teóricos (Teo.).

Durante el estudio, los materiales se sometieron a tratamientos isócronos de 20 minutos desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Tras cada recocido se realizaron medidas de espectroscopia PALS y CDB, consecutivamente, en los mismos especímenes.

En la literatura se recogen diversos valores para la vida característica del positrón en un material libre de defectos o de su aniquilación en trampas producidas según el tipo de defecto [23, 24, 25, 26]. La Tabla 7.1 recoge los resultados recopilados en diversos estudios, tanto teóricos como experimentales. Tomaremos como referencia los valores experimentales encontrados en la literatura, dado que J. M. Campillo et al. [27] han demostrado en un estudio sistemático que los valores calculados para el valor de la vida del positrón en defectos, es fuertemente dependiente del método de cálculo utilizado métodos auto-consistentes u otros.

En general, en un material metálico con tamaño de grano ultrafino se puede encontrar cuatro estados posibles del positrón [29, 30, 31, 32, 26], de los cuales, el más relevante es el estado deslocalizado, que se corresponde con el material libre de defectos y es responsable de la vida media más corta (bulk). El resto de estados en los que se puede encontrar el positrón, ordenando de menor a mayor el valor de la vida, son: atrapamiento en defectos tipo vacante, atrapamiento en aglomerados de vacantes o pequeños voids y la formación de positronio en grandes cavidades. Si dichos defectos están asociados a otros como dislocaciones o fronteras de grano, la vida media del positrón aumenta. En el caso de existir segundas fases con mayor afinidad por el positrón, se obtendrá una vida media característica de dicha fase siempre que la distancia media entre las regiones donde se encuentre dicha fase, en el caso de encontrarse en la matriz metálica, sea inferior a la distancia media de difusión del positrón una vez termalizado.

En la Tabla 7.1 se observa un buen acuerdo entre los valores teóricos y experimentales, tanto para el Cu libre de defectos como para vacantes y divacantes, permitiendo discriminar entre ellos. Sin embargo, existe una gran incertidumbre en la vida media del positrón en vacantes asociadas a dislocaciones u otro tipo de defectos de mayor dimensionalidad, como fronteras de grano, encontrándose en la literatura una gran

dispersión de resultados [33, 27, 34, 29, 35, 25]. Como resumen, la Figura 7.1 muestra el rango de valores de la vida media: $\approx 112 \text{ ps}$ para el material libre de defectos, $\approx 155 \text{ ps}$ para monovacantes, y $\approx 185 \text{ ps}$ para divacantes. Sigue habiendo controversia si PALS es sensible a la presencia de dislocaciones o si su detección se debe al atrapamiento de positrones en defectos asociados a las dislocaciones. En la literatura se recoge un incremento de $\approx 15 - 34 \text{ ps}$ en la vida del positrón en vacantes asociadas a dislocaciones [34, 37, 38]. En el caso de aglomerados de vacantes que den lugar a la formación de nanocavidades o cavidades, es de esperar un rápido incremento de la vida media del positrón con el diámetro de la nanocavidad, obteniéndose valores de $\approx 300 \text{ ps}$. En el caso de grandes cavidades, el atrapamiento del positrón daría lugar a la formación de positronio con vidas superiores a $\geq 1000 \text{ ps}$ [39, 40].

Por otra parte, el análisis de las medidas CDB se realizará mediante el uso de patrones con materiales de referencia libres de defectos. Para ello, se obtuvo el espectro CDB de elementos puros como el cobre recocido o compuestos puros como la itria. Los resultados que se mostrarán serán los espectros CDB divididos por los de referencia, para minimizar así la contribución de los electrones del Cu en el espectro. La Figura 7.2 recoge la razón entre el espectro CDB de la itria respecto al Cu puro, $CDB_{Y_2O_3}/CDB_{Cu}$. Antes de calcular el cociente, los espectros fueron normalizados a una misma área. Los valores altos observados en el rango de bajo momento corresponden a aniquilaciones de positrones con electrones de bajo momento, especialmente asociados a los aniones oxígeno de la itria. La forma de la curva en la región de alto momento, valores superiores a $20 \cdot 10^{-3} m_e c$, es característica de aniquilaciones con electrones del itrio. Resultados equivalentes han sido obtenidos por otros autores en la literatura [41, 42, 43].

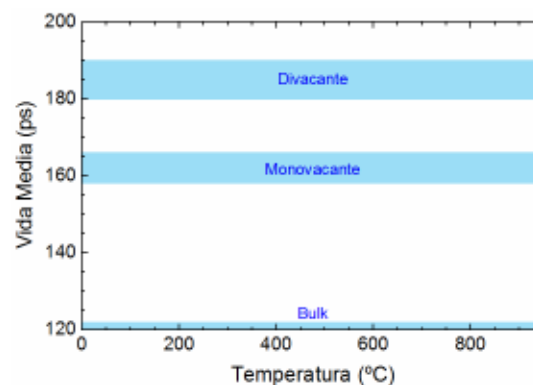


Figura 7.1 Representación esquemática la vida media esperada para el Cu libre de defectos y defectos tipo vacantes en el cobre, resumen de los resultados de la bibliografía [23, 24, 25, 26].

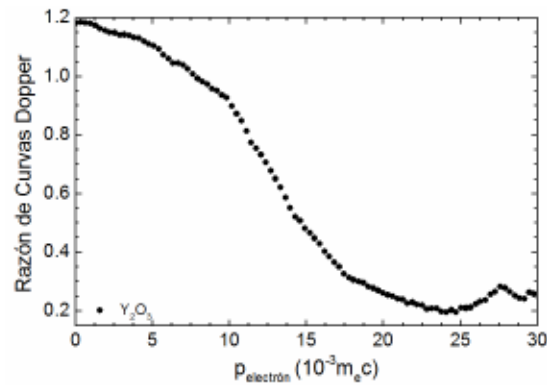


Figura 7.2 Cociente entre la curva Doppler obtenida para itria y para cobre puro, $CDB_{Y_2O_3}/CDB_{Cu}$.

2. Resultados para material consolidado

La microestructura del Cu-0.8Y consolidado ya ha sido expuesta en detalle y se corresponde con una matriz de Cu con fronteras de grano bien definidas y una gran cantidad de partículas micrométricas y submicrométricas ricas en itrio dispersas de forma homogénea.

El espectro de vidas medias solo se pudo descomponer de forma consistente si no se fijaba ningún parámetro en una única componente. La Figura 7.3 muestra la evolución de la vida media ($\bar{\tau}$) en función de la temperatura del recocido isócrono. Donde se pueden observar cuatro regiones de interés:

- A temperaturas inferiores a ≈ 200 °C se observa un valor en torno a 172 ps. Este valor no se corresponde con el esperado para monovacantes y se aproxima al de aniquilaciones en defectos de tipo vacante asociados a dislocaciones.
- Entre $\approx 200 - 600$ °C la vida media decrece hasta valores próximos a valores para un cobre libre de defectos.
- Se observa un aumento de la vida media entre 600 y 700 °C, indicando un aumento de la concentración de defectos.
- Para temperaturas superiores a 700 °C hasta la máxima temperatura del ensayo, 900 °C, el valor de la vida media se mantiene constante a 158 ± 1 ps.

La descomposición del espectro de vidas en una única componente indica que el material tras sinterizado por HIP muestra una gran densidad de defectos. La presencia de dichos defectos es característica de materiales producidos mediante ruta pulvimetalúrgica, especialmente cuando el proceso de enfriado desde la temperatura máxima de consolidación por HIP se realiza rápidamente para limitar el crecimiento de grano y mantener la microestructura, como es el caso del Cu-0.8Y [44, 45, 46, 47].

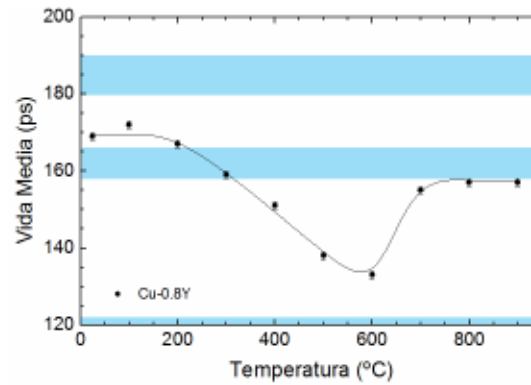


Figura 7.3 Vida Media del positron en función de la temperatura de recocido para Cu-Y.

El comportamiento de $\bar{\tau}$ en la Figura 7.3 sigue de forma cualitativa las diferentes etapas del proceso de recrystalización hasta temperaturas de 600 °C. El material inicialmente presenta defectos que al aumentar la temperatura se movilizan, iniciándose la etapa de recuperación de la microestructura con la recrystalización primaria, que finaliza con la formación de subgranos prácticamente libres de defectos. Esta estructura no es estable, por lo que comienza la segunda fase de la recrystalización, que da lugar al crecimiento de los granos y a la eliminación de los granos más pequeños y fronteras de grano. En materiales puros la temperatura homóloga de recrystalización es próxima a $0.3 \times T_{\text{fusión}}$. Este proceso origina una microestructura de granos poligonales más o menos regular, con fronteras de grano de mínima energía, formando ángulos de 120° en los puntos triples. En algunos casos puede producirse un crecimiento anómalo de algunos granos grandes a temperaturas superiores, lo que se conoce como crecimiento anómalo del grano.

El valor inicial de $\bar{\tau}$ que se observa en el Cu-0.8Y en torno a 172 ps se corresponde con el encontrado por diversos autores para cobre puro fuertemente deformado [47, 48, 27, 34, 49]. Su origen no se puede atribuir a monovacantes, ya que son móviles a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente (del orden de -25 °C [28, 51, 52, 53]). En, numerosos trabajos se han estudiado los procesos de recuperación de cobre puro fuertemente deformado, encontrando valores en el rango de 164 – 182 ps, los cuales se han atribuido a la aniquilación de positrones con defectos tipo vacante asociados a dislocaciones o falta de apilamiento, incluyendo fronteras de grano. Además, la baja fracción de volumen libre que presentan las dislocaciones y la falta de apilamiento o fronteras de grano, no permite que estos defectos actúen como trampas efectivas del positrón y que, por tanto, pueden explicar un valor tan alto de la vida media [33, 54].

No obstante, Smedskjaer et al [55] han mostrado que aunque el positrón presenta una energía de ligadura baja con las dislocaciones, ~ 0.1 eV, esta actúan como trampas poco

profundas en las que el positrón se difunde rápidamente, para ser atrapado y posteriormente aniquilarse en trampas profundas asociadas a la dislocación, como vacantes, cavidades o precipitados.

Dado que en el Cu la distancia media de difusión del positrón, una vez termalizado, es de $\sim 0.33 \mu\text{m}$ [56, 57], mientras que el tamaño medio de grano del Cu-0.8Y es de $2.79 \mu\text{m}$, siendo la distancia media entre partículas ricas en Y inferior, una importante fracción de positrones alcanzarán las fronteras de grano y la interfase de las partículas de refuerzo. Como muestra la imagen Figura 7.4, algunas fronteras de grano están fuertemente decoradas por una gran cantidad de partículas de tamaño nanométrico que actuarían como trampas. Al presentar el Y una de las mayores afinidades por el positrón de los elementos de la tabla periódica, con -5.31 eV frente a -4.81 eV del Cu [58], se podría esperar una vida media asociada a la aniquilación dentro de las partículas ricas en itrio. Sin embargo, la vida característica de la aniquilación del positrón en itrio e itria, $\sim 215 \text{ ps}$ y $\sim 239 \text{ ps}$ (medidas realizadas en nuestro laboratorio con monocristales de Y_2O_3 de alta pureza, dieron una componente de $229 \pm 2 \text{ ps}$) respectivamente, es muy superior a la observada, lo que indica que los positrones se aniquilarían en defectos tipo vacante asociados a las fronteras de dichas partículas [27, 59].

Por tanto, el valor de $\bar{\tau}$ debe atribuirse a la aniquilación en defectos tipo vacante estabilizados por la interfase entre la matriz y las partículas de refuerzo o en las defectos asociados a las fronteras de grano e impurezas. No se elimina la posibilidad de que, a pesar de que el material se sinterizó a alta temperatura, el rápido enfriamiento crease tensiones y persistan dislocaciones que puedan contribuir indirectamente a la vida observada, tal y como muestran los estudios realizados en Cu deformado plásticamente [47, 48, 27, 34, 2, 49]. Eldrup et al. [2] realizaron un estudio sistemático en cobre irradiado con neutrones, donde proponen que dicha vida se puede atribuir a pequeños agregados de vacantes estabilizados por impurezas, no observables directamente mediante TEM.

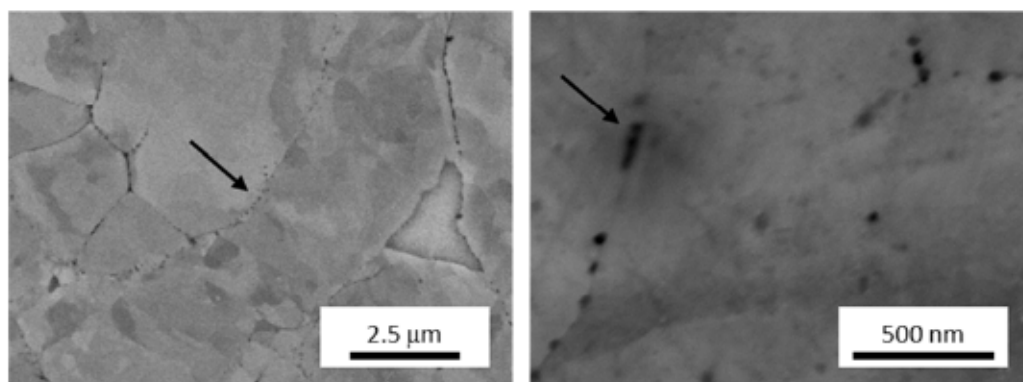


Figura 7.4 Micrografías de SEM en Cu-0.8Y mostrando la presencia de pequeñas partículas decorando las fronteras de grano.

El inicio de la recuperación de los valores de $\bar{\tau}$ a temperaturas $\approx 200 - 300$ °C se corresponde con el inicio de la recristalización primaria en el Cu, durante la que se produce el movimiento y aniquilación de defectos puntuales y dislocaciones, así como su reordenación [47, 27, 34, 48]. El rápido decrecimiento de $\bar{\tau}$ hasta temperaturas de ≈ 600 °C se corresponde con el fin de la recristalización primaria que produce la poligonización de las dislocaciones y posterior formación de fronteras de grano. En cobre de alta pureza fuertemente deformado, el fin de la recristalización primaria ha sido establecido en torno a 500 °C, aunque otros autores han observado un incremento de dicha temperatura a 600 °C para Cu obtenido mediante compactación de polvo puro [48, 47, 27, 34, 49]. A esta temperatura, el Cu-0.8Y muestra valores de la vida media próximos al cobre libre de defectos.

Para temperaturas superiores a 600 °C el comportamiento de $\bar{\tau}$ se desvía del observado en cobre puro, donde el valor $\bar{\tau}$ se corresponde con un único estado de aniquilación, el del material libre de defectos. En la Figura 7.3 se observa un rápido incremento en el valor de $\bar{\tau}$ en rango entre 600 - 700 °C, estabilizándose en un valor de ~ 156 ps para temperaturas superiores.

Estudios de la concentración de vacantes térmicas en cobre en función de la temperatura han mostrado que a partir de 600 °C se inicia la generación de vacantes térmicas, aumentando su concentración rápidamente con la temperatura [50, 3]. Al disminuir la temperatura, las vacantes térmicas en cobre puro se eliminan por recombinación, pero en caso de encontrar defectos, como impurezas, dislocaciones o partículas, pueden estabilizarse a altas temperaturas. Estos defectos tipo vacante estabilizados por impurezas o en la frontera de grano y en la interfase de las partículas de refuerzo, serían los responsables del valor de ~ 158 ps observado incluso tras tratamiento térmico a temperaturas de 900 °C [2, 25, 60].

En la Figura 7.5 se muestran los espectros CDB, representando la razón del espectro experimental respecto del cobre puro recocido tras normalización. Se observa una disminución de la intensidad de la curva a bajos momentos al aumentar la temperatura hasta 600 °C, donde se alcanza el valor mínimo del espectro CBD a bajos momentos. Este resultado se correlaciona con una disminución de aniquilaciones en defectos con volumen libre, tales como vacantes o aglomerados de vacante, lo cual coincide con la recombinación y aniquilación de defectos tipo vacante observada mediante PALS en este rango de temperaturas. Entre 600 °C y 700 °C se observa un aumento de la intensidad a bajos momentos que coincide con el aumento de $\bar{\tau}$, indicando la presencia de nuevos defectos tipo vacante, manteniéndose el valor constante entre 700 - 900 °C, al igual que

sucedía con $\bar{\tau}$. Para las temperaturas superiores a 600 °C, y especialmente entre 700 °C y 900 °C, se observa un incremento de aniquilaciones en la región de alto momento del espectro con la aparición de un pico característico en torno a $27 \cdot 10^{-3} m_e c$, que corresponde a positrones aniquilándose con electrones de átomos de Y, tal y como muestra la Figura 7.2. Este resultado indica que las partículas ricas en Y actúan como trampas para las vacantes, como se ha observado en otros materiales reforzados por dispersión de Y_2O_3 [44, 61, 42].

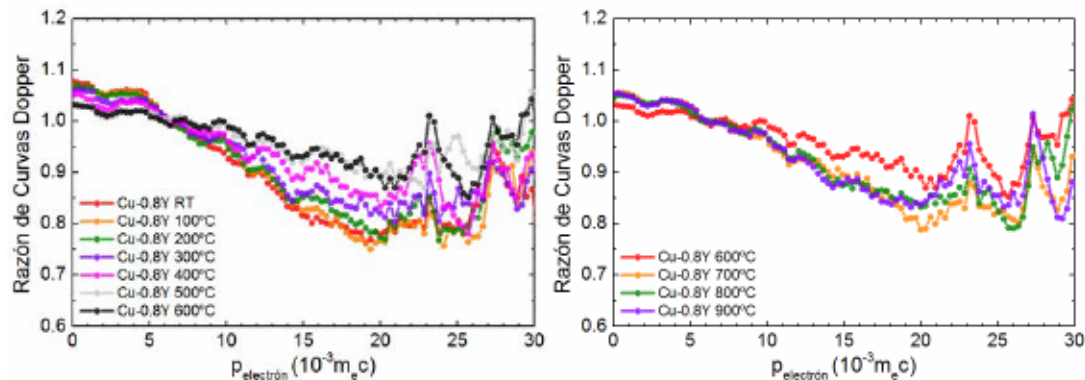


Figura 7.5 Razón de espectros CDB en Cu-0.8Y respecto al cobre puro recocido para distintas temperaturas. Las curvas están separadas en los rangos de RT a 600 °C y de 600 °C a 900 °C.

La Figura 7.6 muestra la comparación de la fracción de aniquilaciones producidas con electrones de alto momento (denominado parámetro W) frente a electrones de bajo momento (parámetro S). Ambos parámetros, especialmente S, es muy sensible a la presencia y concentración de defectos con volumen libre, como vacantes [62]. Como referencia se muestran los valores correspondientes a cobre puro recocido libre de defectos y cobre fuertemente deformado plásticamente en frío, donde se espera saturación por atrapamiento de positrones en vacantes asociadas a dislocaciones. Se observa que los valores se disponen a lo largo de una recta en el rango de temperaturas de RT hasta 600 °C, desplazando sus valores tras los recocidos a temperaturas superiores de los observados en el caso de saturación de atrapamiento en vacantes a baja temperatura, al esperado en Cu libre de defectos a temperaturas de 600 °C, lo cual es consistente con lo esperado para atrapamiento de positrones en una única especie de defectos [1, 63] cuya concentración disminuye con la temperatura; confirmando los resultados obtenidos mediante PALS y CDB. En el rango de temperaturas de RT - 200 °C el valor de W-S no varía significativamente, tal y como sucedía con $\bar{\tau}$, indicando que en ese rango de temperaturas no se produce recristalización primaria y las poblaciones de defectos no muestran cambios significativos. Igualmente, en el intervalo de 700 - 900 °C no se observa ninguna tendencia clara, obteniéndose valores de W-S similares, lo que indica que la concentración y tipo de defectos es estable en ese rango de temperaturas, y

que corresponde a defectos tipo vacante estabilizados al ser el valor de S superior al observado en el material a 600 °C.

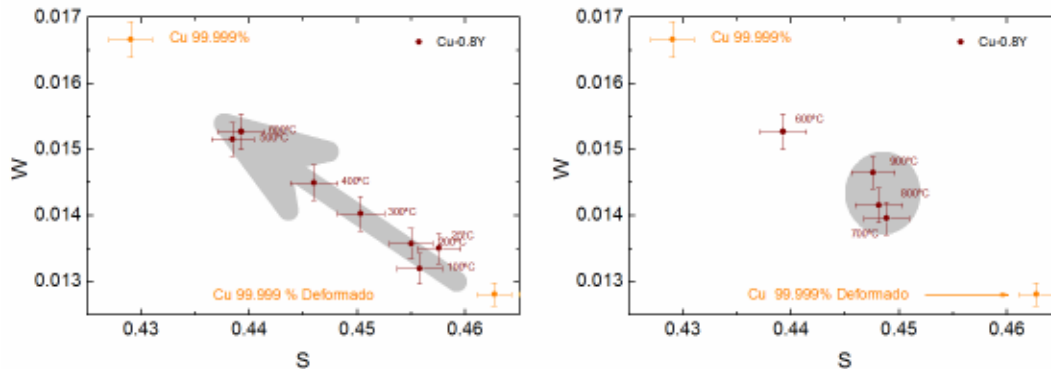


Figura 7.6 Proporción de aniquilaciones de electrones de alto (W) y bajo (S) momento extraídos de los resultados Doppler para Cu-0.8Y.

3. Resultados para material molido y consolidado

La microestructura del material Cu-0.8YM consolidado se caracterizaba por una matriz de granos pequeños de cobre y una dispersión de nanopartículas ricas en Y. La microestructura refleja la morfología del polvo molido de partida, que presentaba forma de laminillas.

La Figura 7.7 muestra la vida media en función de la temperatura de recocido obtenida mediante PALS, en la que se pueden observar cuatro regiones no tan claramente definidas como en el Cu-0.8Y:

- A temperaturas inferiores a ≈ 200 °C la vida media no muestra cambios significativos.
- Entre 200 - 600°C existe un decrecimiento de la vida media, hasta valores similares a los obtenidos para monovacantes.
- Al incrementarse la temperatura de 600 a 700 °C se observa un aumento de la vida media.
- A temperaturas superiores a 700 °C el valor de la vida media se mantiene aproximadamente constante.

La descomposición de los espectros PALS sin fijar ninguna vida media en una única componente indica que hay una gran densidad de defectos en el material. Aunque el comportamiento general de $\bar{\tau}$ con la temperatura es similar al observado para Cu-0.8Y, los valores son siempre superiores, correspondiéndose en general con los observados para aglomerados de vacantes o vacantes atrapadas en otros defectos como

dislocaciones. Cabe destacar que el polvo de partida del Cu-0.8YM se encontraba fuertemente deformado plásticamente, y por tanto, presentaba una gran densidad de defectos comparado con el polvo de partida atomizado del Cu-0.8Y. Además, es bien sabido que la molienda introduce una gran densidad de defectos y aumenta el contenido de impurezas ligeras tales como el oxígeno. Eldrup *et al.* [2] en su estudio de cobre puro irradiado con neutrones, llegaron a la Conclusiones de que la componente de ~ 180 ps se puede atribuir a vacantes o pequeños aglomerados de dos o tres vacantes estabilizadas por átomos de oxígeno.

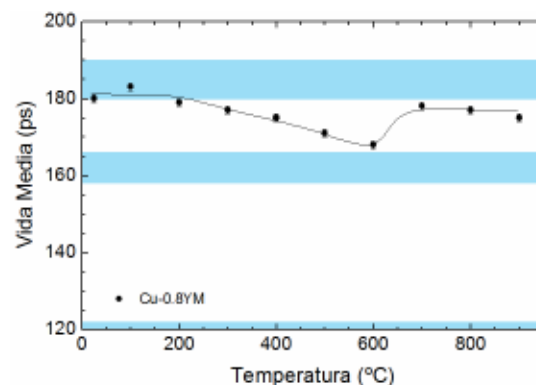


Figura 7.7 Vida Media en función de la temperatura para Cu-0.8YM.

El hecho de que las temperaturas en las que se producen las variaciones de comportamiento de la vida media sean similares en ambos materiales, nos indican que los defectos responsables del atrapamiento del positrón son de la misma naturaleza. El mayor valor observado en el Cu-0.8YM se corresponde posiblemente con complejos de vacantes o divacantes estabilizadas por otros defectos. Tras el molido, el material presenta un menor tamaño de grano y las partículas se encuentran mejor distribuidas, disminuyendo su tamaño. Esto aumenta la fracción de positrones termalizados que alcanzan la superficie de los granos y la interfase matriz/partícula, aniquilándose con los defectos allí presentes.

La aparición de defectos estables tras recocidos de hasta 900 °C es común en ambos materiales. Resumiendo, el comportamiento de $\bar{\tau}$ frente a la temperatura de recocido es el ya discutido para Cu-0.8Y, con la diferencia de una mayor densidad de defectos tipo vacante y trampas capaces de atraparlos, especialmente fronteras de grano e interfases entre el cobre las partículas ricas en Y así como impurezas de oxígeno.

Aunque las medidas de CBD mostradas en la en Figura 7.8 presentan un aspecto similar a las obtenidas para Cu-0.8Y, hay algunas diferencias significativas. En el rango de bajos momentos no se observa una clara disminución de la intensidad al aumentar la

temperatura de RT a 600 °C, indicando una gran estabilidad de los defectos que actúan como trampas de los positrones. Además, como muestra la Figura 7.8, el parámetro W frente al S no presenta una clara tendencia a alinearse a lo largo de una recta o a seguir un orden con la temperatura de recocido.

El valor del parámetro S es mayor que el del Cu puro deformado plásticamente y se aproxima a los valores obtenidos para Cu-0.8Y y Cu-0.8YM deformados plásticamente en frío (con una reducción en espesor de 17% y 7% respectivamente), indicando la presencia de una mayor concentración de defectos de volumen abierto. Estos resultados nos indican que el material presenta una estructura compleja de defectos, como vacantes, divacantes o asociaciones de estas con otros defectos, como dislocaciones o fronteras de grano/partícula.

A temperaturas más elevadas se generan vacantes térmicas, cuya concentración crece rápidamente con la temperatura a partir de 600 °C, dando lugar a vacantes que al enfriar quedan estabilizadas en los defectos. Como se observó en Cu-0.8Y en los espectros CBD, para temperaturas superiores a 600 °C se observa un incremento de aniquilaciones en la región de altos momentos (Figura 7.8), junto a la aparición del pico característico del Y en torno a $27 \times 10^{-3} m_e c$, indicando el atrapamiento de positrones en defectos cuyos átomos vecinos son de itrio.

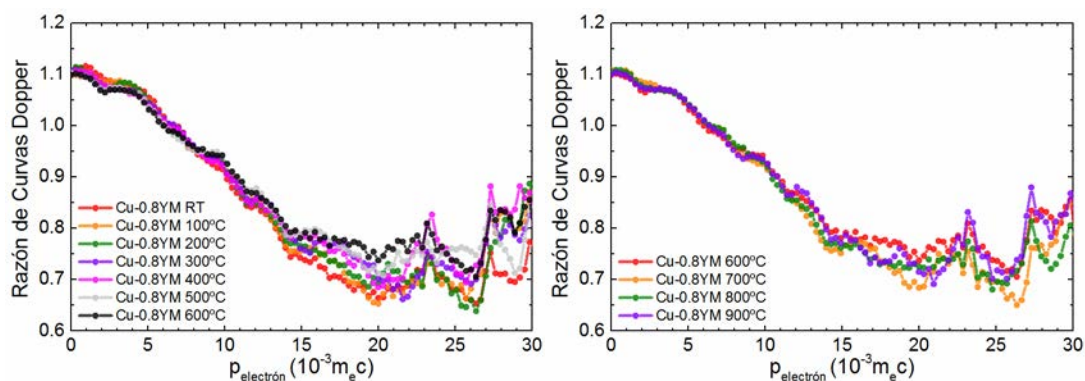


Figura 7.8 Razón de espectros CDB en Cu-0.8YM respecto al cobre puro recocido para las distintas temperaturas del recocido isócrono. Las curvas se presentan en los rangos de RT a 600 °C y de 600 °C a 900 °C por claridad.

Al representar el parámetro W frente a S en el rango de temperaturas de 700 a 900 °C se observa un aumento de W al incrementarse la temperatura junto a la disminución del parámetro S, mientras que en el caso del Cu-0.8Y no se observaba ninguna tendencia. Este efecto puede atribuirse a la naturaleza submicrométrica de las partículas de Y en el material molido frente a su mayor tamaño en el Cu-0.8Y, lo que hace que para la misma fracción en masa de Y, la fracción en volumen de partículas sea muy superior en Cu-0.8YM que en Cu-0.8Y. Esto haría que la distancia media entre partículas sea inferior y la

superficie total de interfase superior en el Cu-0.8YM, actuado como trampas más efectivas de las vacantes térmicas generadas a temperaturas superiores a 600 °C.

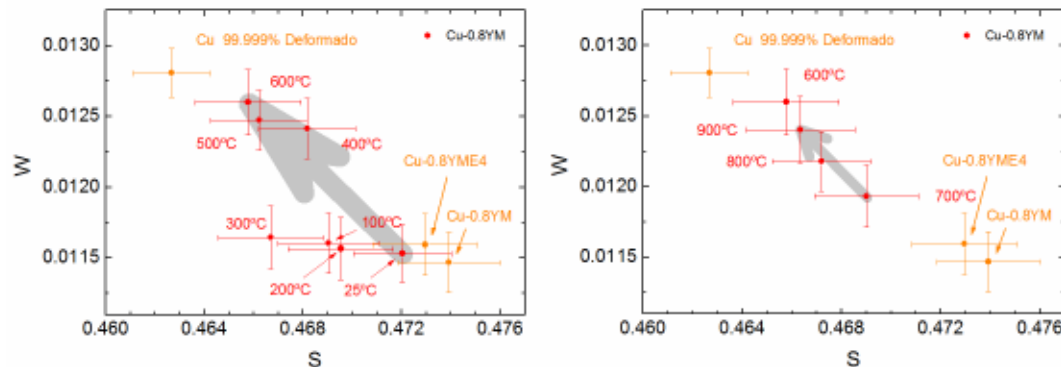


Figura 7.9 Proporción de aniquilaciones de electrones de alto (W) y bajo (S) momento extraídos de los resultados Doppler para Cu-0.8MY.

4. Resultados para material procesado por ECAP

Cu-0.8Y y Cu-0.8YM fueron procesados por deformación plástica severa mediante ECAP, siguiendo la ruta B_C. Tras el procesado se obtuvo un material con una microestructura homogénea y menor tamaño de grano. El tamaño de las partículas de refuerzo no varió de forma significativa tras el procesado.

La Figura 7.10 muestra la evolución de $\bar{\tau}$ con la temperatura de recocido para ambos materiales. La vida media inicial de ambos materiales no cambia significativamente respecto al material sin procesar, mostrando el Cu-0.8YME4 un valor superior al Cu-0.8YE8, 158 ± 1 ps frente a 177 ± 1 ps. Este resultado muestra que los defectos observados tanto en los materiales iniciales como tras procesado son de la misma naturaleza y se encuentran presentes en el caso de los materiales sin procesar debido al rápido enfriamiento del material que ha producido la retención de parte de los defectos producidos a alta presión y temperatura durante la consolidación. Cabe destacar que tras el ECAP los materiales sufrieron un rápido enfriamiento al ser puestas las barras en una plancha metálica a RT. La temperatura de procesado por ECAP, 350 °C, es superior a la temperatura de inicio de la recristalización primaria, especialmente si tenemos en cuenta el incremento de temperatura debido al calentamiento adiabático durante la extrusión, que favorece los procesos de recristalización [60, 26].

El proceso de recristalización es muy similar al observado en los materiales consolidados, ya que el material fue procesado a 350 °C. En la Figura 7.10 se observa la recuperación del material a temperaturas superiores a ≈ 300 °C hasta una temperatura de ≈ 700 °C para el Cu-0.8YE8, que es 100 °C superior a la observada en el material sin ECAP, y a \approx

600 °C para el Cu-0.8YME4. A temperaturas superiores se observa un incremento de la vida media, hasta llegar a ≈ 700 °C, donde el valor se mantiene constante y similar al de las divacantes. Este incremento en la temperatura final de recrystalización es atribuido al efecto de anclaje de las fronteras de grano y disminución en el movimiento de las dislocaciones debido a la distribución de las partículas de refuerzo. En materiales puros con tamaño de grano submicrométrico las temperaturas de recrystalización disminuye [26].

Cabe destacar que en el Cu-0.8YM el comportamiento de $\bar{\tau}$ frente a la temperatura es prácticamente idéntico al Cu-0.8YME4, material a partir de Cu-0.8YM tras ECAP. En el caso del Cu-0.8Y se observa un aumento general de $\bar{\tau}$ tras ECAP, aproximándose su comportamiento al observado en Cu-0.8YM. Este comportamiento se atribuye a que el Cu-0.8Y presentaba un tamaño de grano mayor antes del ECAP respecto de Cu-0.8YM, experimentando una mayor reducción en el tamaño de grano tras el procesado, pues tras el procesado ECAP ambos materiales presentan un tamaño de grano similar. Al ser los tamaños de grano similares, la fracción en volumen de fronteras de grano, donde los positrones pueden ser atrapados en defectos asociados, es también parecida.

La Figura 7.11 muestra los espectros CDB de ambos materiales tras el procesado por ECAP. Su aspecto y evolución con la temperatura de recocido es muy similar al observado en las Figura 7.5 y Figura 7.8 para los materiales sin procesar. Cabe destacar que los espectros CBD para el Cu-0.8Y tras ECAP (Cu-0.8YE8) se aproximan al observado en el Cu-0.8YM tanto procesado, como sin procesar por ECAP en el rango de temperaturas de RT a 600 °C, indicando el efecto que tiene el aumento de la fracción de fronteras de grano y una homogeneización de la microestructura en el proceso de recrystalización. En ambos materiales se sigue observando un aumento de las aniquilaciones en la región de alto momento para temperaturas superiores a 600 °C, que

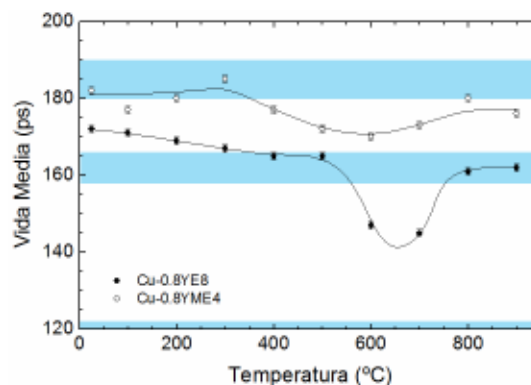


Figura 7.10 Promedio en Vida Media obtenido para Cu-0.8Y y Cu-0.8YM procesados por ECAP (Cu-0.8YE8 y Cu-0.8YME4 respectivamente).

es característico de aniquilaciones con electrones del Y, indicando que la partículas ricas en itrio actúan estabilizando los defectos tipo vacante.

Aunque de los resultados anteriores pudiese deducirse que no hay cambios significativos en el tipo de defectos y procesos de recrystalización que experimentan los materiales tras ECAP, el comportamiento del parámetro W frente a S indica que hay importantes diferencias. La Figura 7.12 muestra el comportamiento de W frente a S en función de la temperatura de recocido. Aunque aparentemente los valores se disponen siguiendo una línea recta, se observa que en ambos casos el valor de W-S no sigue un comportamiento monótono creciente o decreciente con la temperatura de recocido, sino que se producen cambios desordenados en su valor a lo largo de la recta aparente. Este resultado indica que hay una variedad de distintos tipos de defectos que compiten por atrapar el positrón, e interaccionan entre ellos durante el proceso de recuperación al aumentar la temperatura, siendo la energía de activación de cada uno de los procesos diferente. Se observan valores del parámetro S superiores a los obtenidos en Cu puro deformado plásticamente en frío incluso tras los recocidos a 900 °C, indicando la presencia de una densidad importante de defectos estables a temperaturas homólogas muy elevadas en las que, tanto en materiales no reforzados como puros se ha producido la completa recrystalización.

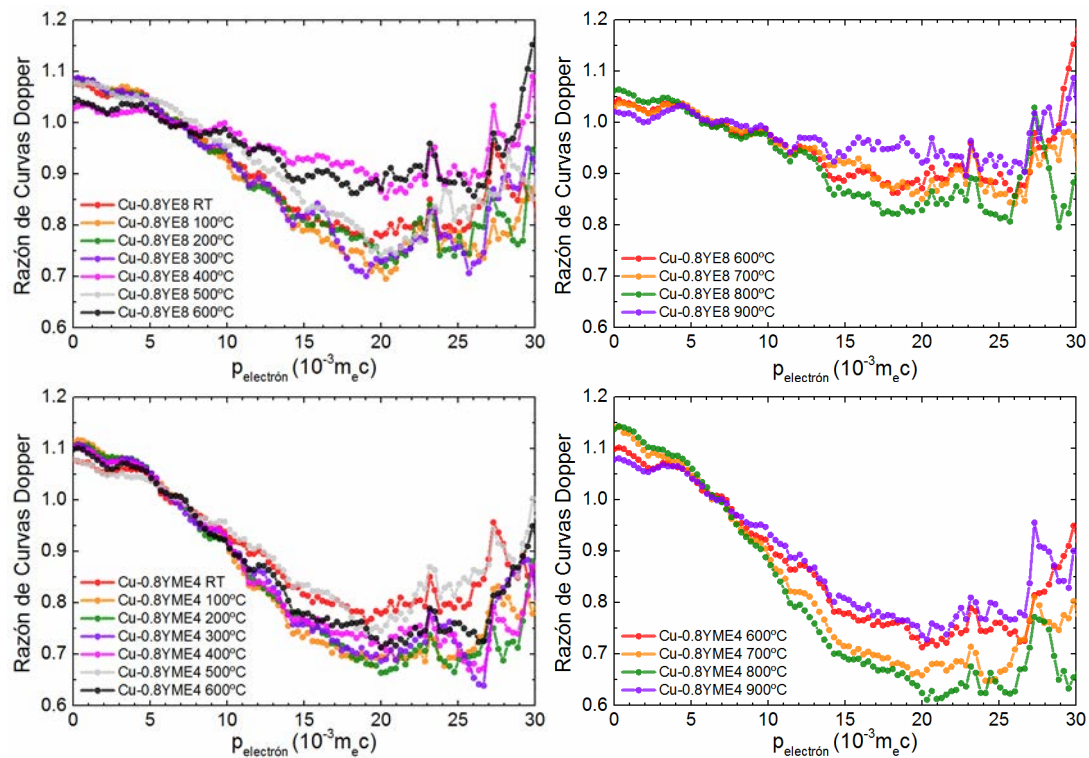


Figura 7.11 Curvas Doppler obtenidas para Cu-0.8YE8 y Cu-0.8YME4. Todas ellas obtenidas para las distintas temperaturas aplicadas durante los tratamientos isocrono.

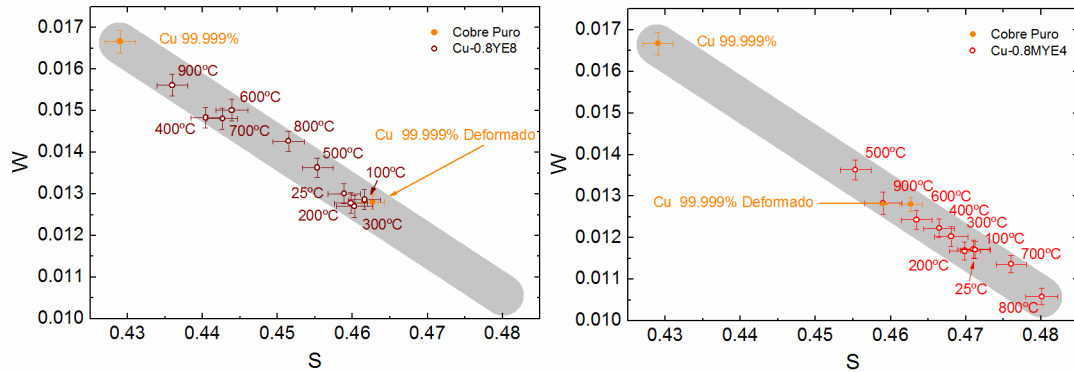


Figura 7.12 Proporción de aniquilaciones con electrones de alto (W) y bajo (S) momento extraídos de los resultados de Doppler para los materiales tras ECAP (Cu-0.8YE8 y Cu-0.8MYE4).

5. Conclusiones

Las conclusiones finales se extraen claramente de la Figuras 7.13, teniendo en cuenta la microestructura característica de cada uno de los materiales.

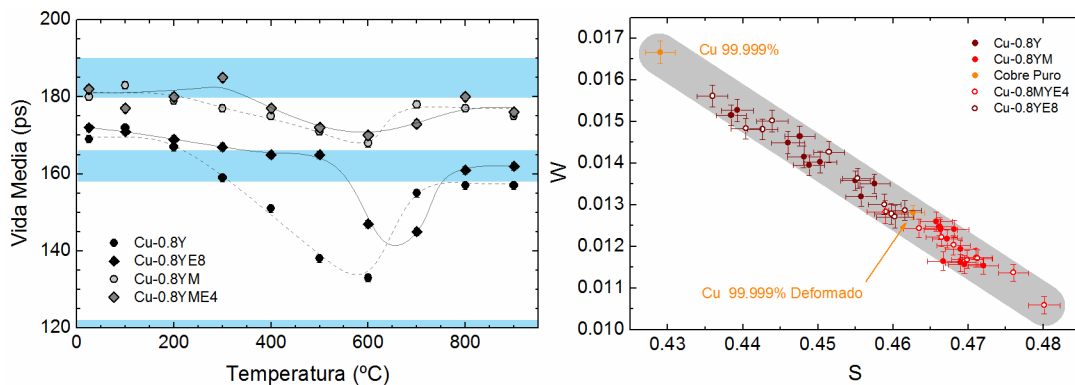


Figura 7.13 Promedio de Vida Media obtenido para los materiales producidos (izquierda). Proporción de aniquilaciones con electrones de alto (W) y bajo (S) momento, extraídos de los resultados de Doppler para Cu-0.8Y, Cu-0.8YM, sin procesado ECAP y ecapeados y cobre puro sin forjar y forjado en frío como referencia (derecha).

- En todos ellos se observa la presencia de defectos en los materiales producidos, tanto tras HIP como ECAP. Estos son defectos tipo vacante retenidos debido al rápido enfriamiento de los materiales y son estables hasta temperaturas del orden de ≈ 200 °C.
- La recrystalización se inicia a temperaturas próximas a ≈ 200 - 300 °C y se completa a una temperatura de ≈ 700 °C para los materiales no ecapeados. Para los materiales ecapeados la recrystalización se completa a una temperatura ligeramente más alta, en torno a los 800 °C.
- Los valores de las vidas medias obtenidos por PALS indican que son defectos tipo vacante asociados a otros defectos como: dislocaciones, impurezas, fronteras de grano e interfase entre la matriz y la partícula de refuerzo.

Estabilidad de defectos

- Es importante destacar que en ningún caso se han observado vidas largas correspondientes a nanocavidades formadas por aglomeración de vacantes o por la presencia de cavidades.
- Las fronteras de grano y las interfase matriz-partícula ricas en Y actúan como trampas poco profundas que atrapan el positrón y lo canalizan hasta aniquilarse en defectos tipo vacante.
- Las partículas de Y son muy efectivas como sumideros de vacantes. Las vacantes generadas térmicamente pueden ser atrapadas en la interfase de la partícula con el cobre, creando defectos muy estables térmicamente.

Este último resultado es de gran relevancia para el uso de estos materiales en ambientes de alta irradiación con neutrones. La dispersión fina de partículas de Y originan un gran aumento de la fracción de superficie donde los defectos creados por los neutrones, especialmente vacantes, puedan ser atrapadas en pequeños agregados. Esto haría que el material presentase una mayor resistencia a la irradiación, impidiendo la aparición del hinchamiento o swelling.

66 Referencias.

- [1] R. S. Brusa, G. P. Karwasz, N. Tiengo y A. Zecca, "Formation of vacancy clusters and cavities in He-implanted silicon studied by slow-positron annihilation spectroscopy", *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 61, nº 15, 2000.
- [2] M. Eldrup, J. Evans, O. E. Mogesen y B. N. Singh, "A Positron annihilation investigation of defects in neutron irradiated copper", *Radiation Effects*, vol. 54, pp. 65-80, 1981.
- [3] H.-E. Schaefer, "Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation", *Physica status solidi*, vol. 102, pp. 47-65, 1987.
- [4] T. Hehenkamp, T. Kurschat y W. Luhr-Tanck, "Th. Hehenkamp, Th. Kurschat, and W. Luhr-Tanck: J. Phys. F: Met. Phys. Vol. 16(1986),", *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 16, pp. 981-986, 1986.
- [5] M. Eldrup, B. Singh, D. Edwards, Y. Nagai, H. Ohkubo y M. Hasegawa, "Neutron irradiated copper: Is the main positron lifetime component due to Stacking Fault Tetrahedra?", *Materials Science Forum*, Vols. 444-446, pp. 21-25, 2004.
- [6] K. Hinode, S. Tanigawa y M. Doyama, "Recovery study of copper electron-irradiated at 130 K by positron lifetime", *Radiation Effects And Defects In Solids*, vol. 32, pp. 73-77, 1977.
- [7] R. MYLLYLÄ, M. KARRAS y T. MIETTINEN, "Positron Lifetimes In Deformed And Annealed Copper", *Applied Physics*, vol. 13, nº 4, pp. 387-389, 1977.
- [8] S. Mantl y W. Triftshäuser, "Defect annealing studies on metals by positron annihilation and electrical resistivity measurements", *Physical Review B*, vol. 17, nº 4, pp. 1645-1652, 1978.
- [9] R. Howell, "Positron Lifetime Study Of Copper Irradiated By D-T Fusion Neutrons", *Physical Review B*, vol. 22, nº 4, pp. 1722-1728, 1980.
- [10] T. Wider, S. Hansen, U. Holzwarth y K. Maier, "Sensitivity of positron annihilation to plastic deformation", *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 57, nº 9, pp. 5126-5139, 1998.
- [11] M. Eldrup y B. Singh, "Study of defect annealing behaviour in neutron irradiated Cu and Fe using positron annihilation and electrical conductivity", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 276, pp. 269-277, 2000.
- [12] E. Autissier, M. Richou, F. Bernard y M. Missirlian, "Design optimization of plasma facing component with functional gradient material Cu/W interlayer", *Fusion Engineering and Design*, vol. 88, p. 1714– 1717, 2013.
- [13] R. Montanari, B. Riccardi, R. Volterri y L. Bertamini, "Characterisation of plasma sprayed W

- coatings on a CuCrZr alloy for nuclear fusion reactor applications”, *Materials Letters*, vol. 52, p. 100–105, 2002.
- [14] G. Pintsuk, I. Smid, J.-E. Döring, W. Hohenauer y J. Linke., “Fabrication and characterization of vacuum plasma sprayed W/Cu-composites for extreme thermal conditions”, *Journal Of Materials Science*, vol. 42, nº 1, pp. 30-39, 2006.
- [15] S. Fabritsiev, A. Pokrovsky y S. Zinkle, “Effect of neutron dose and spectra, He:dpa ratio and Ni and Zn accumulation on irradiation damage of pure copper and PH and DS copper alloys”, *Fusion Engineering and Design*, vol. 38, p. 459–473, 1998.
- [16] G. Saada, “Sur la nature des défauts ponctuels creés par le croisement des dislocations”, *Acta Metallurgica*, vol. 9, nº 10, pp. 965-966, 1961.
- [17] M. Rose y T. Berger, “Shock deformation of polycrystalline aluminium”, *Philosophical Magazine*, vol. 17, nº 150, pp. 1121-1133, 1968.
- [18] I. Neklyudov, V. Voyevodin, S. Shevtchenko, V. Rybalko, N. Kamychantchenko y I. Belenko, “Changes of structure and properties of yttrium doped copper at deformation, annealing and irradiation”, *Journal of Nuclear Materials*, Vols. %1 de %2258-263, nº 1, p. 1040–1044, 1998.
- [19] J. Brodrick, D. Hepburn y G. Ackland, “Mechanism for radiation damage resistance in yttrium oxide dispersion”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 445, pp. 291-297, 2014.
- [20] Y. Li, J. Shen, F. Li, H. Yang, S. Kano, Y. Matsukawa, Y. Satoh, H. Fu, H. Abe y T. Muroga, “Effects of fabrication processing on the microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthening steels”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 654, pp. 203-212, 2016.
- [21] P. Yvon y S. J. Zinkle, “Advances irradiation-resistant materials for Generation IV nuclear reactors”, de *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 569-586.
- [22] T. Ungár, E. Schafler, P. Hanák, S. Bernstorff y M. Zehetbauer, “Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ X-ray diffraction”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 462, nº 1-2, pp. 398-401, 2007.
- [23] T. Hehenkamp, T. Kurschat y W. Luhr-Tanck, “Positron lifetime spectroscopy in copper”, *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 16, nº 8, pp. 981-987, 1986.
- [24] R. Brusa, G. K. W. Deng y A. Zecca, “Doppler-broadening measurements of positron annihilation with high-momentum electrons in pure elements”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 194, p. 519–531, 2002.

- [25] K. Zhou, T. Zhang y Z. Wang, "Positron lifetime calculation for possible defects in nanocrystalline copper", *Physica Scripta*, vol. 90, nº 10, 2015.
- [26] C. Jakub, P. Ivan, C. Miroslav, R. Kuze, K. Jan, C. Frantisek y I. S. k, "Thermal stability of ultrafine grained copper", *Physical Review B*, vol. 65, nº 094106, 2002.
- [27] K. Hinode, S. Tanigawa y M. Doyama, "Positron Lifetimes In Deformed Copper", *Journal Of The Physical Society Of Japan*, vol. 41, nº 6, pp. 2037-2042, 1976.
- [28] J. M. C. Robles, E. Ogando y F. Plazaola, "Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, nº 17, 2007.
- [29] R. Wurschum, M. Scheytt y H. Schaefer, "Nanocrystalline Metals And Semiconductors Studied By Positron Lifetime Spectroscopy", *Physica Status Solidi A-Applied Research*, vol. 102, nº 1, pp. 119-126, 1987.
- [30] "The Correlation Between Dislocations and Vacancy Defects Using Positron Annihilation Spectroscopy", *Plasma Science and Technology*, vol. 14, pp. 650-655, 2012.
- [31] H. Schaefer, R. Wurschum, R. Birringer y H. Gleiter, "Structure Of Nanometer-Sized Polycrystalline Iron Investigated By Positron Lifetime Spectroscopy", *Physical Review B*, vol. 38, nº 14, pp. 9545-9554, 1988.
- [32] M. Sui, K. Lu, W. Deng, L. Xiong, S. Patu y Y. He, "Positron-lifetime study of polycrystalline Ni-P alloys with ultrafine grains", *Physical review. B*, vol. 44, nº 12, pp. 6466-6471, 1991.
- [33] B. Mckee, S. Saimoto, A. Stewart y M. Stott, "Positron Trapping At Dislocations In Copper", *Canadian Journal Of Physics*, vol. 52, nº 9, pp. 759-765, 1974.
- [34] S. Kupca, D. Kerr, B. Hogg y Z. Basinski, "Positron-Annihilation In Fatigued Copper", *Canadian Journal Of Physics*, vol. 60, nº 2, pp. 201-204, 1982.
- [35] J. Cizek, I. Prochazka, O. Melikhova, G. Brauer, W. Anwand, R. Kuzel, M. Cieslar y R. Islamgaliev, "Investigation of spatial distribution of defects in ultra-fine grained copper", *Applied Surface Science*, vol. 194, nº 1-4, pp. 140-144, 2002.
- [36] P. Jinbiao, L. Hui, Z. Kai, W. Zhu, P. Jinbiao, L. Hui, Z. Kai y W. Zhu, "The Correlation Between Dislocations and Vacancy Defects Using Positron Annihilation Spectroscopy", *Plasma Science and Technology*, vol. 14, nº 7, pp. 650-655, 2012.
- [37] I. Prochazka, J. Cizek, O. Melikhova y Z. Barnovska, "Ultra-Fine Grained Copper Prepared By High-Pressure Torsion: A Positron", *3rd International Conference on NANOCON*, pp. 231-237, 2011.

- [38] K. Ito, H. Nakanishi y Y. Ujihira, "Extension of the Equation for the Annihilation Lifetime of ortho-Positronium at a Cavity Larger than 1 nm in Radius", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 4555-4558, 1999.
- [39] T. L. Dull, W. E. Frieze y D. W. Gidley, "Determination of Pore Size in Mesoporous Thin Films from the Annihilation Lifetime of Positronium", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 105, pp. 4657-4662, 2001.
- [40] Y. Ortega, V. d. Castro, M. Monge, A. Muñoz, T. Leguey y R. Pareja, "Positron annihilation characteristics of ODS and non-ODS EUROFER isochronally annealed", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 376, n° 2, pp. 222-228, 2008.
- [41] Y. Ortega, M. Monge, V. d. Castro, A. Muñoz, T. Leguey y R. Pareja, "Void formation in ODS EUROFER produced by hot isostatic pressing", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 386–388, pp. 462-465, 2009.
- [42] Y. Ortega, M. Monge y P. R., "The precipitation process in Mg-Ca-(Zn) alloys investigated by positron annihilation spectroscopy", *Journal Of Alloys And Compounds*, vol. 463, n° 1-2, pp. 62-66, 2008.
- [43] R. Schaublin, A. Ramar, N. Baluc, V. d. Castro, M. Monge, T. Leguey, N. Schmid y C. Bonjour, "Microstructural development under irradiation in European ODS ferritic/martensitic steels", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 351, p. 247–260, 2006.
- [44] M. Al-Hajri, A. Melendez, R. Woods y T. Srivatsan, "Influence of heat treatment on tensile response of an oxide dispersion strengthened copper", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 290, p. 290–297, 1999.
- [45] V. Rajkovic, D. Bozic, A. Devecerski y M. T. Jovanovic, "Characteristic of copper matrix simultaneously reinforced with nano- and micro-sized Al₂O₃ particles", *Materials Characterization*, vol. 67, p. 1 2 9 – 1 3 7, 2012.
- [46] H. Zhuo, JianchengTang y NanYe, "A novelapproachforstrengtheningCu–Y₂O₃ composites byinsitureactionatliquidustemperature", *MaterialsScience & Engineering A*, vol. 584, p. 1–6, 2013.
- [47] B. Mckee, S. Saimoto, A. Stewart y M. Stott, "Positron Trapping At Dislocations In Copper", *Canadian Journal Of Physics*, vol. 52, n° 9, pp. 759-765, 1974.
- [48] T. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Vetter y B. Kieback, "The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: I. Electrolytic and spherical copper powders", *Journal Of Physics-Condensed Matter*, vol. 11, n° 7, pp. 1757-1786, 1999.

- [49] D. L. Kaxuhiro, "Capítulo 6", de *Physical Metallurgy 5th Edition*, ISBN: 9780444537713 , 2014, p. 604.
- [50] K. Hinode, S. Tanigawa y M. Doyama, "Recovery Study Of Copper Electron-Irradiated At 130 K By Positron Lifetime", *Radiation Effects And Defects In Solids*, vol. 32, nº 1-2, pp. 73-77, 1977.
- [51] M. Fluss, L. Smedskjaer, R. Siegel, D. Legnini y M. Chason, "Positron-Annihilation Measurement Of The Vacancy Formation Enthalpy In Copper", *Journal Of Physics F-Metal Physics*, vol. 10, nº 8, pp. 1763-1774, 1980.
- [52] A. Foreman y M. Makin, "Effect Of Vacancy Loops On Swelling Of Irradiated Materials", *Journal Of Nuclear Materials* , vol. 79, nº 1, pp. 43-57 , 1979.
- [53] W. Wampler y W. Gauster, "Annealing Of Vacancies In Quenched Copper Studied By Positron-Annihilation", *Physics Letters A*, vol. 68, nº 3-4, pp. 363-367, 1978.
- [54] S. Por:Van Petegem, J. Kuriplach, P. Derlet y H. Van Swygenhoven, "Positron lifetime calculations for stacking fault tetrahedra in copper", *Physica Status Solidi C*, vol. 4, nº 10, pp. 3514-3519, 2007.
- [55] S. Lc, M. M y F. Mj, "An Alternative Interpretation Of Positron-Annihilation In Dislocations", *Journal Of Physics F-Metal Physics*, vol. 10, pp. 2237-2249, 1980.
- [56] E. Soininen, H. Huomo, P. Huttunen, J. Makinen, A. Vehanen y P. Hautojarvi, "Temperature-Dependence Of Positron Diffusion In Cubic Metals", *Physical Review B*, vol. 41, nº 10, pp. 6227-6233, 1990.
- [57] "Transmission Of 1-6-Kev Positrons Through Thin Metal-Films", *Physical Review A*, vol. 26, nº 1, pp. 490-500, 1982.
- [58] M. Puska, P. Lanki y R. Nieminen, "Positron Affinities For Elemental Metals", *Journal Of Physics-Condensed Matter*, vol. 1, nº 35, pp. 6081-6093, 1989.
- [59] L. Damonte, M. Taylor, J. Desimoni y J. Runco, "PALS study on the defect structure of yttria-stabilized zirconia", *Radiation Physics And Chemistry*, vol. 76, nº 2, pp. 248-251, 2007.
- [60] Z. K, L. H, J. Pang y W. Z, "Thermal stability of nanocrystalline Cu studied by positron annihilation lifetime spectroscopy and X-ray diffraction", *Philosophical Magazine*, vol. 92, nº 16, pp. 2079-2088, 2012.
- [61] S. Ukai y M. Fujiwara, "Perspective of ODS alloys application in nuclear environments", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307–311, p. 749–757, 2002.

- [62] J. Dryzek, M. Wrobel y E. Dryzek, "Recrystallization in severely deformed Ag, Au, and Fe studied by positron-annihilation and XRD methods", *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, vol. 253, n° 10, pp. 2031-2042, 2016.
- [63] S. Asgarian, Z. Kargar y Mozaffari, "Investigation of cation vacancies in Zinc substituted maghemite by positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectroscopy", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 125, p. 18–22, 2017.

Conclusiones Generales

1. Conclusión

A continuación se exponen las conclusiones fruto de la investigación desarrollada a lo largo del presente documento.

- Se ha logrado optimizar y producir material mediante tres rutas pulvimetalúrgicas diferentes, alguna de las cuales incluye el molido de los polvos iniciales. A pesar de que el cobre es un material muy dúctil y su procesado mediante molido da lugar a la aglomeración del polvo. Sin embargo, se ha logrado diseñar un proceso de molido que evita la aglomeración del material, aunque tras este proceso las partículas de polvo presentaban una forma en escamas, aún visibles tras la consolidación. Aun así, la consolidación mediante la técnica HIP ha permitido obtener unas densificaciones cercanas al 100%, como se ha confirmado tras las medidas de densidad de los análisis de la microestructura mediante SEM, sin que se haya observado la presencia de cavidades o de poros. .
- La cantidad de oxígeno que el material adquiere durante la molienda crece a medida que aumenta el número de horas de molido. En las aleaciones en las que el material de partida era polvos de itrio, este oxígeno permitía la transformación de itrio en óxidos de itrio. No obstante, en todos los materiales consolidados, el nivel de oxígeno adquirido durante el molido no fue suficiente para la total oxidación del itrio y su total transformación en itria.
- Los materiales producidos mediante polvo atomizado con una composición Cu-0.8Y% wt. son los que presentan una mejor microestructura, tanto por la distribución del tamaño de grano, como por la distribución homogénea de las partículas de refuerzo. El tamaño de las partículas de refuerzo es inferior para el material que fue previamente molido (Cu-0.8YM) que para el que no lo fue.
- El proceso ECAP mediante ruta Bc origina una homogenización y refinamiento de la microestructura, dando lugar a una disminución notable del tamaño de grano, mejorando su distribución en tamaños y haciendo que adopten una forma equiaxial. El proceso ECAP a 350 °C no origina la formación de grietas en el material.
- Los ensayos de microdureza han mostrado que la microdureza de los materiales aumenta al aumentar el número de horas de molienda y el número de pasadas ECAP.

- Los ensayos de tracción han mostrado que la distribución de partículas de itrio en la matriz de cobre da lugar a un endurecimiento del material. Este endurecimiento es más pronunciado si parte del itrio se ha transformado en óxido de itrio.

- Los ensayos de tracción revelaron que los materiales molidos mantenían sus propiedades mecánicas en niveles aceptables hasta los 500 °C. Sin embargo, en los materiales sometidos a ECAP, aparecían fenómenos de recuperación dinámica a 300 °C que originan una disminución importante en la resistencia mecánica. No obstante, los materiales sometidos a ECAP, a temperatura ambiente presentaban una reducción de elongación respecto de los materiales no procesados por ECAP, pero podían soportar mayor tensión antes de ser deformados plásticamente e incluso antes de la fractura.

- Cu-0.8Y llega a presentar una elongación mayor que la del material de referencia CuCrZr-IG, si bien su respuesta en tensión no es tan buena.

- Se ha realizado un estudio del endurecimiento de los materiales aplicando los modelos de Voce, Hollomon y Ludwik. El estudio ha revelado que las medidas experimentales de la tensión entre el Yield Strength y la tensión máxima se ajustan mejor mediante un modelo exponencial como es el de Voce. Los análisis de la evolución de la velocidad de endurecimiento han mostrado que para los materiales no sometidos a ECAP hay dos regiones claramente diferenciadas, una región de transición y otra región denominada III. En los materiales sometidos a ECAP, en el rango de temperaturas 20-300 °C, sólo se observa la región III; no obstante, por encima de 300 °C, cuando se producen los fenómenos de recuperación dinámica del material, se vuelven a observar pendientes similares a las observadas en los materiales no sometidos a ECAP.

- Los ensayos de tracción Tensión-Relajación han permitido obtener los volúmenes de activación y el parámetro de la sensibilidad a la velocidad de deformación de los diferentes materiales. El análisis de estas medidas han confirmado los resultados obtenidos a partir de las curvas de velocidad de endurecimiento.

- El análisis de las medidas experimentales de la difusividad térmica y del calor específico han mostrado que, tanto si se sigue el modelo adiabático como el de Cowan, los resultados obtenidos son iguales, dentro de los errores experimentales.

- Los materiales basados en polvo de composición Cu-0.8Y procesado por ECAP son los que presentan una conductividad térmica próxima a la del material de referencia de ITER, CuCrZr-IG.

- Los ensayos PAS y de espectroscopía Doppler han permitido estudiar la evolución de los defectos de tipo vacante con a temperatura. Los resultados indican que hay una recombinación de defectos tipo vacante a temperaturas próximas a la de recristalización (entre los 200 y 600 °C) y que, a partir de 600 °C se produce la liberación térmica de vacantes. Además, por encima de 600 °C se detecta un atrapamiento de vacantes en entornos químicos de la interface Cu-Y, que actúan como trampas de defectos de tipo vacantes en el entorno composicional de itrio. El atrapamiento de las vacantes es más efectivo en los materiales molidos, ya que el pequeño tamaño de la partícula de refuerzo da lugar a una mayor densidad de trampas. También se observa una mayor saturación de vacantes en los materiales procesados por ECAP.

Anexos

Anexo 1. Probetas de tracción	236
Anexo 2. Termalización del sistema de tracción.....	236
Anexo 3. Equivalencia Tensión – Deformación	237
Anexo 4. Criterios de obtención de la UTS.....	239
Anexo 5. Modelos de endurecimiento.....	241
Anexo 6. Resultados de Hollomon y Ludwik.....	243
Referencias.....	246

Anexo 1. Probetas de tracción

Para los ensayos de tracción se han utilizado probetas planas cuyas características se muestran en la Figura A.1.

Las probetas se obtuvieron mediante electroerosión por hilo, tras lo cual fueron pulidas para eliminar los defectos superficiales

Finalmente, las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de dos horas, a 250 °C, en vacío y con enfriado al aire para relajar las tensiones internas introducidas durante la mecanización.

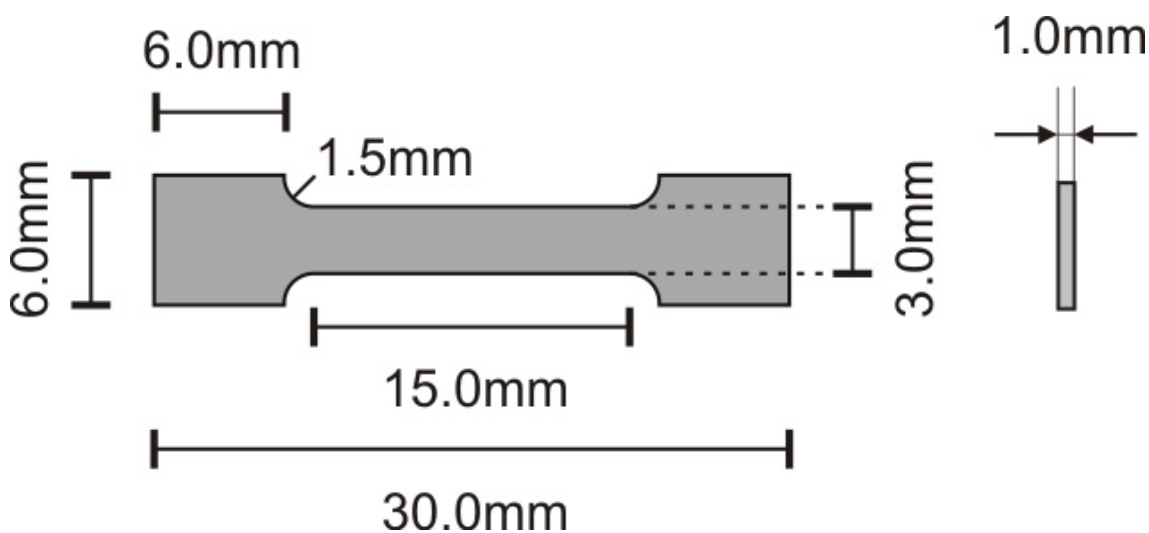


Figura A.1 Dimensiones de las probetas de tracción.

Anexo 2. Termalización del sistema de tracción

La realización de los ensayos de tracción requiere de unos ajustes previos de calibración y alineamiento del sistema. Además, para los ensayos a temperatura se ha de añadir un tiempo de termalización, ya que no solo la muestra estará expuesta a temperatura, sino que las mordazas y sujeciones del equipo de tracción también pueden experimentar fenómenos de dilatación que distorsionarían las medidas.

Para establecer el tiempo mínimo para obtener una temperatura homogénea en el sistema se sometió a una probeta a una carga constante de 20 N a temperaturas similares a las que se realizaron los ensayos: 300 °C y 500 °C. La carga se mantuvo durante tiempos de 10^4 s, recorriéndose la dilatación que experimentaba el sistema.

La Figura A.2 muestra la evolución con el tiempo de desplazamiento por dilatación del sistema, ε , y la velocidad de dilatación, $d\varepsilon/dt$, para temperaturas de 300 °C y 500 °C (Figura A.2 (a) y (b)). También se representan la evolución de la compensación en tensión que el sistema realiza para mantener el sistema a una tensión constante y su derivada temporal a 300 °C y 500 °C (Figura A.2 (d) y (d)).

Aunque para 6000 s el sistema se encuentra termalizado, se estableció un tiempo de 8000 s para iniciar los ensayos de tracción para garantizar la estabilidad.

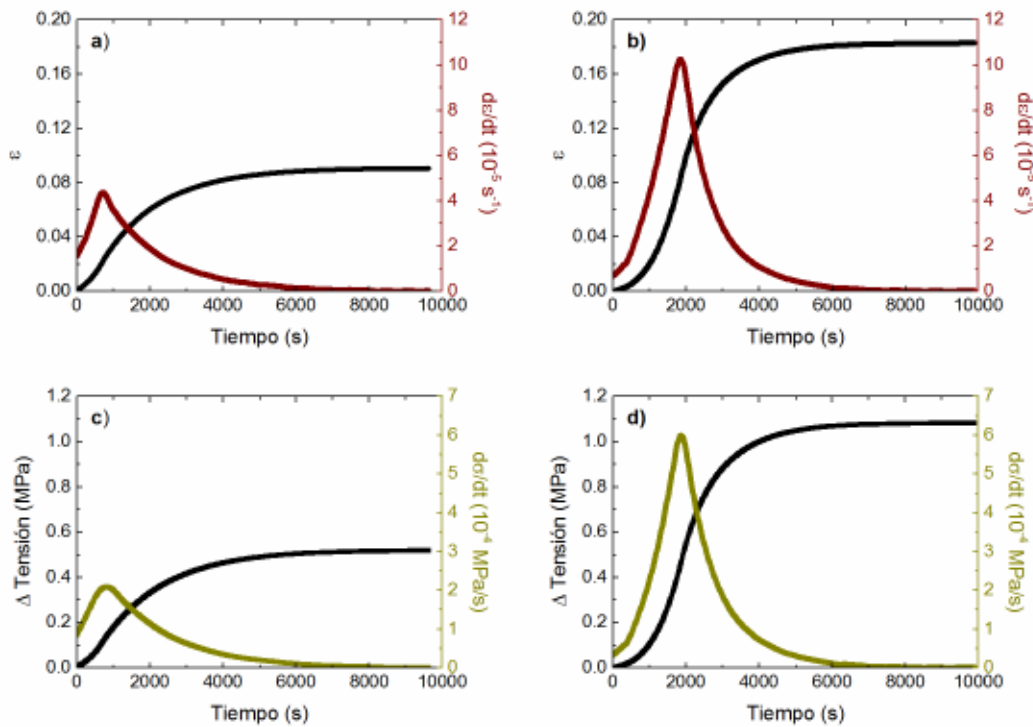


Figura A.2 Ensayos de termalización para 300 °C (a, c) y 500 °C (b, d) mostrando la evolución de la deformación (a, b) y tensión de compensación (c, d) en función del tiempo para una probeta mantenida a una carga constante de 20 N. La línea discontinua corresponde a $d\varepsilon/dt$ (a, b) y $d\Delta T/dt$.

Anexo 3. Equivalencia Tensión – Deformación

En un ensayo de tracción, la tensión es aplicada en una dirección específica, produciendo que el material se deforme, idealmente de forma homogénea, manteniendo su volumen constante.

Para un monocristal, esta deformación se debe al deslizamiento de determinados planos cristalográficos, denominados planos de deslizamiento, a lo largo de la dirección de deslizamiento. La tensión de cizalla (τ) se determina a partir de la tensión aplicada mediante la relación [1]

$$\tau = \sigma \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\theta) \quad (A3.1)$$

ϕ y θ son los ángulos que forma la tensión con la normal al plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento, como se puede muestra en la Figura A.3.

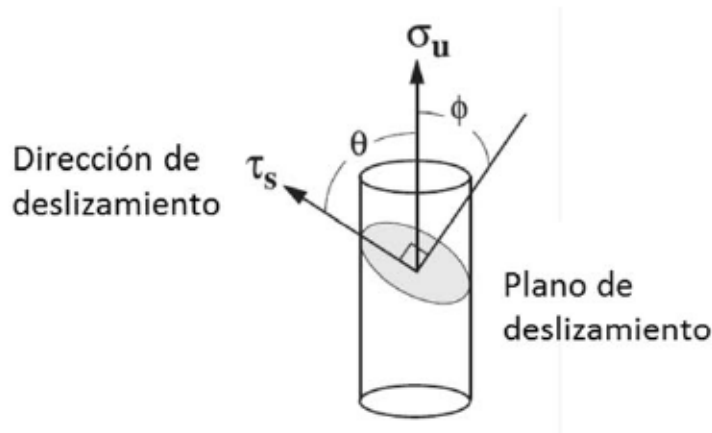


Figura A.3 Deformación por deslizamiento bajo tensión de un monocristal [1].

El factor de Schmid (m) se define mediante la expresión:

$$m = \cos(\phi) \cdot \cos(\theta) \quad (A3.2)$$

El máximo valor del factor de Schmid para un monocristal se da cuando la tensión aplicada forma un ángulo de 45° , para el cual $m = 0.5$. En este caso la tensión de cizalla y la tensión normal se relacionan, para un monocristal, mediante la expresión:

$$\sigma = 2 \cdot \tau \quad (A3.3)$$

Para un sistema policristalino, formado por multitud de granos con orientaciones diferentes, la relación entre las tensiones de tracción y de cizalladura se describe mediante la relación:

$$\tau = \sigma \cdot \cos(\chi) \cdot \cos(\lambda) = \frac{\sigma}{M} \quad (A3.4)$$

Donde los ángulos χ y λ están referidos al sistema de referencia de la probeta. M es un factor de orientación, equivalente al factor de Schmid [1, 2].

La energía acumulada por un sistema formado por n cristales al ser deformado viene dada por la expresión

$$\sigma \cdot d\varepsilon = \sum_{i=1}^n \tau_i \cdot d\gamma_i \quad (A3.5)$$

Asumiendo que la tensión de cizalla es igual en todos los sistemas de deslizamiento, se obtiene que la relación entre la tensión normal y la de cizalla es

$$\frac{\sigma}{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n d\gamma_i}{d\varepsilon} = \bar{M} \quad (A3.6)$$

donde \bar{M} es un factor de orientación promedio. Esto permite extraer relaciones de equivalencia entre los valores de tensión-deformación normales (verdaderos) y los de cizalla por medio del factor de orientación promedio:

$$\sigma = \bar{M}\tau \quad (A3.7)$$

$$\varepsilon = \gamma/\bar{M} \quad (A3.8)$$

Este factor de orientación promedio ha sido determinado mediante diferentes modelos para las distintas estructuras cristalinas, obteniéndose valores diferentes. Para el sistema FCC, el criterio de Von Mises da el valor de $\sqrt{3}$ [3, 4]. Otro parámetro equivalente, definido como Factor de Taylor, da como valores 3.1 [2] y 3.06 [5], dependiendo del autor, siendo el valor más comúnmente utilizado el último.

Anexo 4. Criterios de obtención de la UTS

La tensión UTS (Ultimate Tensile Strength) es la tensión máxima que se puede aplicar a un material para una velocidad de deformación determinada. La tensión UTS es, por tanto, un parámetro de seguridad, si bien no existe un criterio único bien definido para su cálculo. La tensión UTS coincide con el inicio del fenómeno de estricción (necking) en los ensayos de tracción. En dicho punto se verifica la relación:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma \quad (A4.1)$$

Si se tienen en cuenta los parámetros ingenieriles se obtiene el denominado criterio de Considère

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{\sigma}{1+e} \quad (A4.2)$$

Ambas relaciones permiten evaluar el valor de la tensión UTS. En el caso de un material dúctil, como es el caso para el cobre, al aplicar tanto uno como el otro procedimiento se puede tener cierta incertidumbre al determinar la UTS. Dado que se trata de un parámetro de seguridad se toma como valor la cota inferior. Se debe remarcar en los ensayos de tracción al alcanzar la UTS se producen inestabilidades plásticas que dan lugar al inicio de la estricción y, por último, a la fractura de la probeta.

Como ejemplo, a continuación se muestran los posibles valores de la tensión UTS que se obtendrían utilizando uno y otro criterio. En la Figura A.4 y Figura A.5 se muestra una curva característica $\sigma - \varepsilon$ del Cu-0.8Y ensayada a temperatura ambiente.

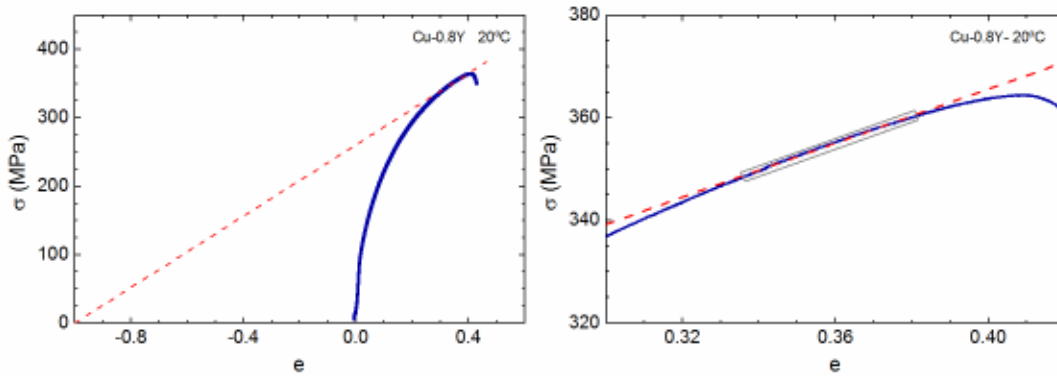


Figura A.4 Ejemplo de la aplicación del criterio de Considère a la curva de tracción del Cu-0.8Y.

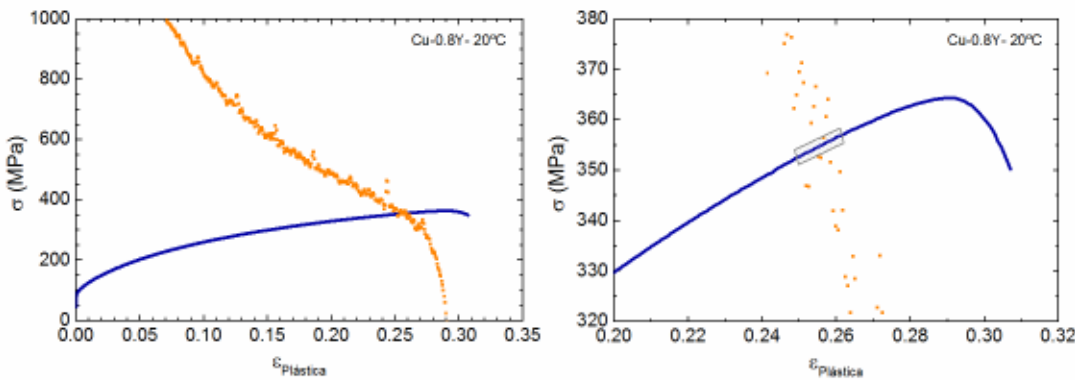


Figura A.5 Ejemplo de aplicación del criterio de necking a una curva de tracción a temperatura del Cu-0.8Y. Los círculos corresponden al cálculo de $d\sigma/d\varepsilon$.

De la aplicación de ambos métodos, se determina que la UTS es:

$$\sigma_{\text{Considère}} = 356 \pm 6 \text{ MPa} \quad (A4.3)$$

$$\sigma_{\text{Necking}} = 354 \pm 2 \text{ MPa} \quad (A4.4)$$

Se observa que los valores coinciden dentro del error experimental. Determinar la conveniencia de usar un método u otro requiere el análisis de varios factores.

Como muestra la Figura A4, el criterio de Considère suele originar cierta incertidumbre al determinar la UTS, debido a la indeterminación del punto de contacto de la tangente con la curva $\sigma - \varepsilon$, que puede dar lugar a sobreestimar su valor. El criterio de necking, en el que la tensión UTS se obtiene a partir de la intersección de las curvas σ y $d\sigma/d\varepsilon$, es preciso si al determinar la $d\sigma/d\varepsilon$ esta presenta poca dispersión. En nuestro caso, se decidió utilizar el criterio de Necking.

Anexo 5. Modelos de endurecimiento

En este trabajo se han considerado tres modelos empíricos para analizar las curvas tensión-deformación: Hollomon [4], Ludwik [6], y Voce [7].

A5.1 Modelo de Hollomon

Este modelo relaciona la tensión con la deformación mediante un exponente de endurecimiento (n) y un coeficiente de endurecimiento (K):

$$\sigma = K \cdot \varepsilon_p^{n_H} \quad (A5.1)$$

La velocidad de endurecimiento, $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_p}$ viene dada en el modelo de Hollomon por la expresión:

$$\theta_H = n_H \frac{\sigma}{\varepsilon_p} \quad (A5.2)$$

Si tenemos en cuenta la expresión A4.1, para valores cercanos a la UTS la velocidad de endurecimiento tiende al valor de la tensión UTS, lo que implica que:

$$n_H \rightarrow \varepsilon_{p,UTS} \quad (A5.3)$$

Según la bibliografía, para el cobre puro los valores de los parámetros de Hollomon son: $K = 320 \text{ MPa}$ y $n = 0.54$ [4].

Su principal desventaja es que no presenta una tensión de saturación, prediciendo que el material endurece indefinidamente al aumentar la deformación, lo cual no es realista.

A5.2 Modelo de Ludwik

En el modelo empírico de Ludwik la relación entre la tensión y la deformación plástica también viene dada en forma de potencia similar al modelo de Hollomon, pero se le añade un término adicional, σ_0 , que corresponde con el valor de la tensión donde se inicia la deformación plástica. Usualmente, se toma como valor de este parámetro el valor de la tensión del yield strength. Por tanto, la expresión que describe el modelo de Ludwik es:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \varepsilon_p^{n_L} \quad (A5.4)$$

La velocidad de deformación viene dada por:

$$\theta_L = \frac{n_L(\sigma - \sigma_0)}{\varepsilon_p} \quad (A5.5)$$

Donde el exponente de endurecimiento, n_L , está relacionado con los valores de las tensiones YS , UTS y deformación plástica uniforme mediante la expresión:

$$n_L = \frac{\sigma_{UTS} \cdot \varepsilon_{P,UTS}}{\sigma_{UTS} - \sigma_{YS}} \quad (A5.6)$$

Al igual que el modelo de Hollomon, el de Ludwik tiene una tensión de saturación, en la que se alcance el estado estacionario de las curvas $\sigma - \varepsilon$.

A 5.3 Modelo de Voce

En el modelo de Voce la relación entre la tensión y la deformación plástica es exponencial, y está determinada por la expresión:

$$\sigma = \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_I) \exp\left(\frac{-(\varepsilon - \varepsilon_I)}{\varepsilon_C}\right) \quad (A5.7)$$

Donde σ_I es la tensión de inicio de la deformación plástica, σ_s es la tensión de saturación donde se alcanza el estado estacionario, ε_I la deformación elástica y ε_C una deformación crítica característica del modelo. La tensión σ_s es la tensión de saturación y su valor sería equivalente a la UTS, mientras que σ_I es un valor próximo al valor del yield strength.

Si representamos la tensión verdadera frente a la deformación plástica, la expresión se simplifica como:

$$\sigma = \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_I) \exp\left(\frac{-\varepsilon_p}{\varepsilon_C}\right) \quad (A5.8)$$

Se puede relacionar el coeficiente de endurecimiento n_V con ε_C mediante la expresión:

$$n_V = \frac{1}{\varepsilon_C} \quad (A5.9)$$

La velocidad de endurecimiento dependerá de los parámetros de Voce como:

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_p} = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \quad (A5.10)$$

Donde se obtiene θ_0 es la velocidad de deformación inicial o atómica, y que depende de ε_C y σ_s como:

$$\theta_0 = n_V \cdot \sigma_s \quad (A5.11)$$

Competición entre mecanismos de deformación en materiales FCC

Para interpretar el significado físico de los parámetros que aparecen en los modelos de endurecimiento, es necesario la comprensión teórica de la dinámica de las dislocaciones y su interacción con los defectos en materiales sometidos a deformación. Sin embargo, actualmente no existe una teoría que a nivel microscópico explique de forma totalmente satisfactoria los procesos que aparecen en la deformación de un material policristalino. En

general, durante la deformación de un metal policristalino hay varios mecanismos que actúan durante la deformación plástica; pudiendo estar activos varios de ellos al mismo tiempo. El comportamiento de los materiales dependerá de que mecanismos sean dominantes; pudiendo variar para un mismo material en función de multitud de parámetros como: temperatura, velocidad de deformación, grado de deformación o microestructura inicial [8]. Estas teorías se basan en la generación de dislocaciones, su movimiento, y la interacción entre ellas y la microestructura del material. Suelen predecir que la velocidad de endurecimiento tiene una componente atérmica, θ_0 , que no depende de la temperatura, y otra componente, θ_r , que además de la temperatura depende de otras variables, fundamentalmente de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$, de forma que la velocidad de deformación se puede expresar como:

$$\theta = \theta_0 - \theta_r(T, \dot{\gamma}) \quad (A5.12)$$

El modelo de Voce permite estimar de forma directa la componente atérmica y establece un comportamiento lineal de la velocidad de deformación [9]. Si bien esta aproximación no es aplicable en general para todo el rango de deformaciones, los resultados publicados en la literatura indican que es una buena aproximación cuando domina alguno de los distintos mecanismos o estados de deformación [10, 11, 12, 13].

Anexo 6. Resultados de Hollomon y Ludwik

Este anexo contiene los parámetros de ajuste de los modelos de Hollomon (H) y Ludwik (L) a las curvas curva $\sigma - \varepsilon$ plástica verdadera de los distintos materiales, obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial en el rango de temperaturas 20-500 °C. El ajuste se realizó hasta el punto donde la tensión alcanzó el valor estimado de la UTS.

A6.1 Resultados obtenidos a partir de materiales Cu-1Y

Temperatura (°C)	Cu-1YMN			
	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	442.8 ± 0.2	0.2477 ± 0.0002	464.9 ± 0.2	0.63541 ± 0.0003
100	402.4 ± 0.2	0.2165 ± 0.0002	430.7 ± 0.5	0.5999 ± 0.0005
200	312.8 ± 0.1	0.1725 ± 0.0001	293.0 ± 0.2	0.5648 ± 0.0002
300	201.5 ± 0.1	0.1134 ± 0.0001	206.4 ± 0.6	0.579 ± 0.0002
400	155.7 ± 0.1	0.0739 ± 0.0001	91.9 ± 0.1	0.286 ± 0.001
500	105.5 ± 0.1	0.0396 ± 0.0001	66.8 ± 0.4	0.582 ± 0.002

Cu-1YMA				
Temperatura (°C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	437.4 ± 0.3	0.1608 ± 0.0002	673.5 ± 0.7	0.7234 ± 0.0004
100	428.5 ± 0.2	0.1689 ± 0.0002	456.7 ± 0.4	0.6403 ± 0.0004
300	272.91 ± 0.07	0.1313 ± 0.0001	238.0 ± 0.2	0.5687 ± 0.0004
500	113.87 ± 0.08	0.0426 ± 0.0001	161 ± 4	0.667 ± 0.005

Cu-1YMAE4				
Temperatura (°C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	450.96 ± 0.07	0.03824 ± 0.0001	245 ± 2	0.50403 ± 0.002
100	399.60 ± 0.04	0.04066 ± 0.0001	165.7 ± 0.4	0.33389 ± 0.001
300	312.3 ± 0.3	0.0498 ± 0.0002	950 ± 40	0.83766 ± 0.009
500	125.95 ± 0.07	0.06528 ± 0.0001	129 ± 2	0.6086 ± 0.004

A6.2 Resultados obtenidos a partir de materiales Cu-0.8Y

Cu-0.8Y				
Temperatura (°C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	562.8 ± 0.1	0.3341 ± 0.0001	578.0 ± 0.3	0.5692 ± 0.0003
100	503.02 ± 0.08	0.3203 ± 0.0001	518.5 ± 0.3	0.5510 ± 0.0003
300	327.62 ± 0.04	0.2493 ± 0.0001	321.7 ± 0.3	0.5183 ± 0.0004
400	220.90 ± 0.03	0.2107 ± 0.0001	198.2 ± 0.1	0.4926 ± 0.0003
500	142.82 ± 0.04	0.1979 ± 0.0001	129.34 ± 0.05	0.5479 ± 0.0002

Cu-0.8YE4				
Temperatura (°C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	428.1 ± 0.1	0.0569 ± 0.0001	246.5 ± 0.5	0.5085 ± 0.0001
300	274.5 ± 0.3	0.0495 ± 0.0003	340 ± 10	0.6315 ± 0.0007
500	101.60 ± 0.05	0.0831 ± 0.0002	71.0 ± 0.04	0.5378 ± 0.0002

Cu-0.8YE8				
Temperatura (°C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	430.75 ± 0.14	0.0429 ± 0.0001	184.1 ± 0.5	0.433 ± 0.001
300	270.4 ± 0.4	0.0626 ± 0.0003	550 ± 20	0.735 ± 0.009
500	77.57 ± 0.03	0.0454 ± 0.001	47.3 ± 0.2	0.552 ± 0.001

Cu-0.8YM				
Temperatura °C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	504.8 ± 0.3	0.1863 ± 0.0002	517.7 ± 0.5	0.6252 ± 0.0004
300	286.8 ± 0.1	0.0975 ± 0.0002	230.7 ± 0.3	0.5689 ± 0.0005
500	98.74 ± 0.03	0.0489 ± 0.0001	50.1 ± 0.2	0.437 ± 0.001

Cu-0.8YME4				
Temperatura °C)	K_H (MPa)	n_H	K_L (MPa)	n_L
20	478.0 ± 0.1	0.0425 ± 0.0001	258 ± 2	0.468 ± 0.002
300	317.8 ± 0.4	0.04494 ± 0.0003	350 ± 10	0.605 ± 0.008
500	127.61 ± 0.05	0.06926 ± 0.0001	74.3 ± 0.3	0.352 ± 0.001

Referencias

- [1] G. E. Dieter, in *Mechanical Metallurgy*, Pergamon, 1961, pp. 101-144.
- [2] G. E. Dieter, “Mechanical Metallurgy”, Pergamon, 1961, pp. 185-189.
- [3] C. Huang and Q. W.P. Hu, “Strain-rate sensitivity, activation volumen and mobile dislocations exhaustion rte in nanocrystalline Cu-11.1 at%Al alloy with low stacking fault energy” ,*Materials Science & Engineering*, vol. A611, pp. 274-279, 2014.
- [4] A. W. Bowen and P. G. Partridge, “Limitations of the Hollomon strain-hardening equation” ,*Journal of Physics*, vol. 7, pp. 969-978, 1974.
- [5] R. Stoller and S. Zinkle, “On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials” ,*Journal of Nuclear Materials* , Vols. 283-287, pp. 349-352, (2000).
- [6] W. Truszkowski, in *The Plastic Anisotropy in Single Crystals and Polycrystalline Metals*, Springer-Science+Business Media, 2001, pp. 10-14.
- [7] G. Sainath, B. Choudhary, J. Christopher, E. I. Samuel and M. Mathew, “Applicability of Voce equation for tensile flow and work hardening behaviour of P92 ferritic steel” ,*International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vols. 132-133, pp. 1-9, 2015.
- [8] U. F. Kocks and H. Mecking, “Physics and phenomenology of strain hardening: The FCC Case” ,*Progress in Materials Science*, vol. 48, pp. 171-273, 2003.
- [9] M. A. Meyers, “Plastic Deformation at high Strain Rates” ,in *Dynamic Behaviour of Materials*, San Diego, A Wiley-Interscience Publication, 1994, pp. 324-381.
- [10] U. Kocks, “Laws for work-hardening and low-temperature creep” ,*Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 98, pp. 76-85, 1976.
- [11] H. Mecking and U. Kocks, “Kinetics of flow and strain-hardening” ,*Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 29, pp. 1865-1875, 1981.
- [12] U. F. Kocks, “Realisitc constitutive relations for metal plasticity” ,*Materials Science and Engineering*, vol. A317, pp. 181-187, 2001.
- [13] N. Chinh, G. Horváth and Z. H. y. T. Langdon, “A new constitutive relationship for the homogeneous deformation of metals over a wide range of strain” ,*Acta Materialia*, vol. 52, pp. 3555-3563, 2004.